

МЕЛЬЧАЙШИЕ ЧАСТИЦЫ МЕТАЛЛА ВНУТРИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

М. В. Савостьянова, Ленинград

III. МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ¹⁾

§ 6. Переход различных состояний распределения друг в друга

Частицы металла, находящиеся в том или ином состоянии внутри кристаллической решетки, могут под действием различных факторов испытывать разнообразные изменения.

Ограничив наше рассмотрение процесса образования частиц металла исключительно кристаллической средой, мы можем заранее указать, какие внешние факторы оказывают наиболее сильное влияние на вкрапленные в решетку красящие центры.

Связь центров с решеткой осуществляется электронами; поэтому на атомный центр будут действовать те внешние факторы, которые способны нарушать связь электрона с центром и с решеткой.

Такое действие будут оказывать, во-первых, квант света, ударом которого электрон может временно или совсем оторваться от иона, и, во-вторых, тепловые колебания решетки. Во втором случае также могут иметь место обратимые и необратимые процессы. Об обратимом изменении поглощения (ионного и атомарного) при изменении температуры говорилось выше. Для нас интересным является необратимый случай полного отрыва электрона.

Деформация решетки также может играть существенную роль в процессах перехода.

Рассмотрим отдельно влияние упомянутых выше факторов на ионное (I), атомарное (A) и коллоидальное (K) распределение. О наличии перехода из одной фазы в другую мы будем судить опять-таки по изменению оптических свойств кристалла, главным образом, спектра поглощения.

а) Переход $I \rightarrow A$ из ионного распределения в атомарное.

Как указывалось выше, этот переход имеет место для щелочногалоидных солей, чистых и с примесью тяжелых металлов (фосфо-

¹⁾ См. Успехи физич. наук, 21, 1, 1939.

ров) при действии света и при действии электрического поля (с введением внешних электронов). В одном случае переход $I \rightarrow A$ обуславливается нагреванием (термический способ): это имеет место для кристаллов, содержащих ионы водорода. При нагревании такого кристалла выше 400° появляются F -центры и одновременно уменьшается полоса поглощения, вызываемая ионами водорода (U -полоса). U -центры переходят в F -центры (в этом случае их называют F_U -центрами).

Рассмотрим некоторые количественные соотношения, сопровождающие образование атомарных центров.

Термическое равновесие между U и F_U -центрами управляется соотношением

$$\frac{N_F}{N_U} = A e^{-\frac{E'}{kT}},$$

где E' — порядка 1,1 eV.

Если этот процесс рассматривать как бимолекулярную реакцию, то E' есть половина теплоты реакции (подробнее см.⁷⁶).

Образование F -центров под действием света (фотохимический способ) характеризуется квантовым выходом и предельной концентрацией красящих центров η . Квантовый выход сильно зависит от температуры; см. хотя бы рис. 22, соответствующий фотохимическому переходу из U -центров (ионы водорода) в F_U -центры для кристалла KBr. Эта зависимость имеет весьма большое значение для выяснения механизма выделения красящих центров.

Предельное значение квантового выхода при этом процессе порядка 1, что иллюстрируется рис. 23, показывающим образование F_U -центров из U -центров. Заштрихованная площадь F_U -полосы равна заштрихованной площади U -полосы, за счет которой она вырастает; отношение

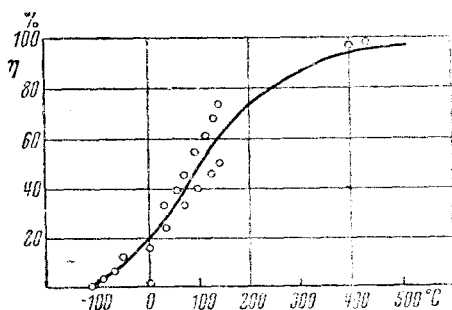


Рис. 22. Квантовый выход образования F -центров из U -центров при разных температурах

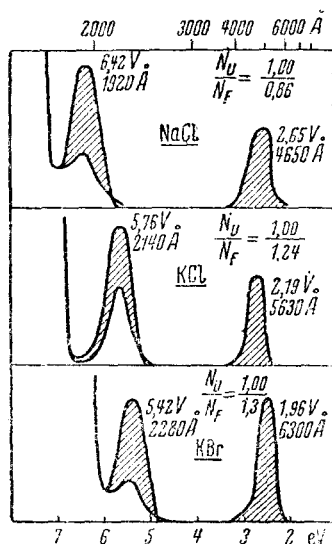


Рис. 23

концентрации U и F_U -центров (N_U и N_F) в пределах точности измерения равно единице.

Количество выделившихся под действием света центров пропорционально числу поглощенных квантов только в первые секунды; весьма быстро наступает состояние «насыщения». Предельная концентрация растет с ухудшением качества кристалла (например, при деформации; см. также работу Бриллиантова и Моргенштерна⁴). Обычно предельная концентрация N порядка 10^{13} — 10^{15} .

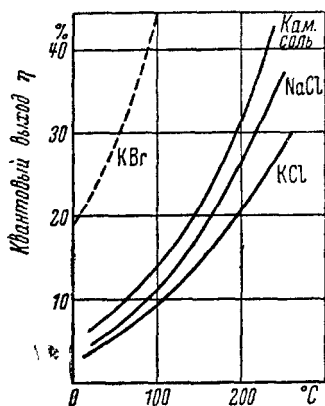


Рис. 24

На рис. 24 сведены усредненные значения η в зависимости от температуры для искусственных кристаллов KCl и NaCl по данным Шайтбергера⁵⁷ (последняя кривая соответствует рис. 22) и естественного кристалла NaCl. Эти кривые могут быть изображены интерполяционной формулой вида

$$\eta = 1 - \left[1 - e^{-\frac{E}{kT}} \right]^A \sim Ae^{-\frac{E}{kT}} + \dots$$

где значения A и E для разных солей таковы:

KBr	$A = 7$	$E = 0,085 \text{ eV}^{24}$
KCl	$A = 4,4$	$E = 0,125 \text{ eV}^{24}$
Каменная соль	$A = 5,5$	$E = 0,119 \text{ eV}^{24}$
NaCl	$A = 6,3$	$E = 0,129 \text{ eV}^{24}$

Вопрос о предельной концентрации теснейшим образом связан с вопросом о продолжительности жизни F -центров. Некоторые данные в этом направлении были получены Гильшем²⁰ на кристаллах с U -центрами. Термическое равновесие, о котором только что шла речь, может быть нарушено освещением из области U -полосы. Добавочные центры, однако, не стабильны, и концентрация их быстро падает до равновесной. На рис. 25 представлен ряд кривых (в логарифмическом масштабе) уменьшения концентрации F -центров со временем, начиная от концентрации $\sim 10^{15}$. При высоких температурах зависимость выражается экспоненциальной кривой; при низких температурах замечаются отступления, причина которых еще не ясна. Если через $\frac{1}{\alpha}$ обозначить продолжительность жизни F -центра,

т. е. то время, в течение которого концентрация падает до $\frac{1}{e}$ первоначальной величины, то

$$\alpha = Se^{-\frac{1 \text{ eV}}{kT}}$$

При окрашивании кристалла электрохимическим (аддитивным) способом также имеет место предельная концентрация красящих центров. Молльво³⁶ и Регенер⁵³, усовершенствовав способ Розе окрашивания кристаллов в парах, получили возможность изменять температуру объекта независимо от температуры, а следовательно, и давления окружающего пара. Применением такой методики удалось установить, что число образующихся при этом в 1 см^3 F -центров N_F пропорционально числу атомов металла в окружающем кристалл паре N . Коэффициент пропорциональности $a = \frac{N_F}{N}$

всегда больше единицы и уменьшается с повышением температуры (рис. 26), иначе говоря, предельная концентрация при высоких температурах приближается к концентрации атомов в парах (порядка 10^{18})¹⁾.

Экстраполируя кривые рис. 26, Поль⁴⁶ получает при $t = 20^\circ$ $a_{\text{KBr}} = 3,6 \cdot 10^4$ и $a_{\text{KCl}} = 9 \cdot 10^1$; экстраполируя также кривую давления пара для К ($N = 7,5 \cdot 10^8$), он получает для равновесной концентрации при $t = 20^\circ$ ²⁾.

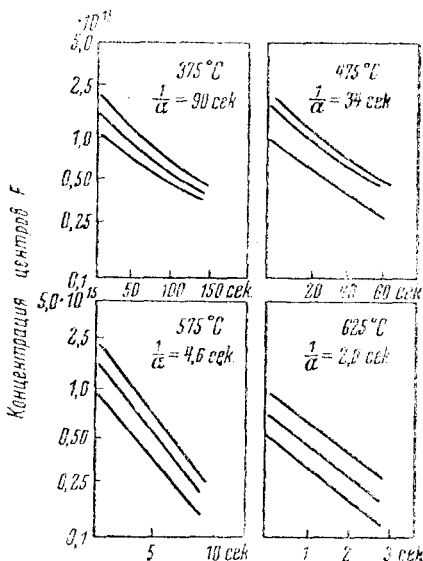


Рис. 25

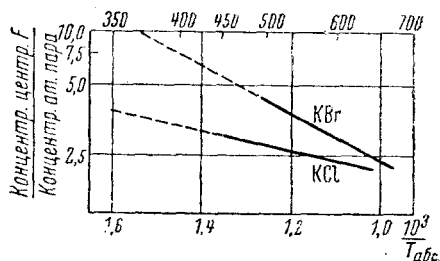


Рис. 26

¹⁾ Совершенно таким же образом исследуется концентрация аддитивно выделившегося галоида; здесь a всегда меньше 1 и понижается с уменьшением температуры. Иначе говоря, галоид стремится выйти из кристалла.

²⁾ При плавлении наступает резкий скачок; в расплаве непосредственно над точкой плавления может содержаться в 15 раз больше атомов, чем в паре³⁷.

$$C_{\text{KBr}} = 3 \cdot 10^{13}, C_{\text{KCl}} = 7 \cdot 10^{10}.$$

Значения концентрации здесь того же порядка, что и при фотохимическом окрашивании.

Рассмотрим теперь протекание процесса $I \rightarrow A$ в фосфорах.

Немногочисленный материал, касающийся выделения красящих центров, в настоящее время получен только для серебряных фосфоров. Как уже упоминалось, в этих объектах наблюдается поглощение «атомарного» типа в области около 300 мμ.

Полосы возникают как при введении внешних электронов^{68, 69}, так и при освещении фосфора ультрафиолетовыми лучами.

При выделении атомарных центров в фосфорах электрохимическим способом наблюдается предельная концентрация. Однако в отличие от чистых щелочногалогидных солей число атомарных центров серебра при одной и той же концентрации Ag в сплаве (из которого изготовлялся фосфор) не зависит от температуры введения электронов в кристалл⁶⁹ (табл. 4).

Таблица 4

Концентрация в плаве	Температура опыта в °C	Концентрация атомарных центров $\times 10^{-16}$
KBr+0,001 мол. % Ag	550	2,6
	640	2,55
	720	2,46
KBr+0,002 мол. % Ag	500	3,84
	600	3,60
	720	3,36

При больших концентрациях чужого металла как при освещении ультрафиолетовыми лучами, так и при введении внешних электронов наряду с атомарными центрами образуются также и коллоидные¹⁾. Предельная концентрация серебра в солях калия порядка 0,001—0,002 мол. % Ag в сплаве ($2,5\text{—}3,5 \cdot 10^{16}$ атомарных центров в 1 см³ кристалла); для солей натрия предельная концентрация гораздо ниже: при наличии 0,0022 мол. % Ag в решетках NaCl и NaBr сразу же при проникновении электронов образуются коллоидальные частицы.

Изменения, касающиеся атомарных центров, приводят, с одной стороны, к переходу $A \rightarrow I$, а с другой к их соединению в более крупные комплексы — коллоидальные (переход $A \rightarrow K$).

¹⁾ По этой причине изучение совместного выделения атомарных и коллоидальных центров возможно только в фосфорах серебра, у которых коллоидная полоса поглощения имеет вид узкого максимума. В других металлах (Cu, Au, Ti, Pb и т. д.) коллоидное поглощение имеет место главным образом в ультрафиолетовой области.

б) Переход $A \rightarrow I$

F -центры, полученные разными способами (термическим, фотохимическим и электрохимическим), ведут себя по-разному при переходе $A \rightarrow I$.

F_U -центры, образованные термическим способом, начинают переходить в U -центры, если при данной температуре концентрация превышает значение равновесной концентрации.

Полученные фотохимическим путем F -центры при освещении кристалла ультрафиолетовыми лучами из области собственного поглощения, γ -лучами или рентгеновскими, весьма нестабильны: они разрушаются под действием: 1) нагревания, 2) света (из области F -полосы).

Условия распада и продолжительность жизни F -центров подробно исследованы не были. Известно лишь, что большое значение имеет качество кристалла; так, естественные кристаллы каменной соли обесцвечиваются при $\sim 100^\circ$, а у искусственно окрашенных объектов (KCl, KBr и др.) окраска исчезает уже при комнатной температуре в течение нескольких минут.

Атомарные центры, полученные введением внешних электронов (аддитивный способ), являются, напротив, весьма стабильными: кристаллы с такими центрами обесцвечиваются с большим трудом и лишь при достаточно высокой ($> 600^\circ$) температуре. Обесцвечивание ускоряется при действии света и происходит очень быстро, если нагретый кристалл помещен в электрическое поле (см. ч. I).

О поведении F -центров фосфоров можно сказать то же самое с той разницей, что в электрическом поле центры неподвижны.

Несколько более подробно можно остановиться на действии на F -центры света. Здесь, вообще говоря, имеют место два процесса: обесцвечивание и появление новых центров с новой полосой поглощения F' , отчасти накладывающейся на F -полосу. Изменение кривой поглощения в этом случае для KCl показано на рис. 27. Исходная кривая A разложена на две: F (пониженная, так как часть F -центров выбыла необратимо) и B (относящаяся к F' -центрам). При обычных (комнатных) температурах наблюдается обесцвечивание под действием света только кристаллов, окрашенных фотохимически. Аддитивно окрашенные кристаллы обесцвечиваются лишь при нагревании.

Воздействие света на F -центры сопровождается свечением и внутренним фотоэффектом.

Первый процесс имеет решающее значение при выяснении механизма поглощения света в F -центрах; ему посвящен целый ряд работ^{29, 7, 8, 28, 45}.

Второй процесс, наличие которого свидетельствует о появлении внутри кристалла свободных электронов, более интересен при изучении механизма образования твердой фазы.

Весьма подробное изложение работ этой области можно найти в книге Тартаковского⁶⁷ о фотопроводимости; мы напомним здесь некоторые факты, необходимые для дальнейшего изложения.

Если образующимся в кристалле под действием света фотоэлектронам сообщить добавочную скорость в определенном направлении при помощи электрического поля, то прибор, включенный в цепь последовательно с кристаллом, покажет ток.

На рис. 28 показано изменение во времени этого тока в кристалле при различных температурах (левая часть рисунка). При низких температурах ток вполне безинерционен и не меняется со временем.

Сорванный светом электрон может на своем пути задерживаться в той или иной точке кристалла; расстояние от того иона, с кото-

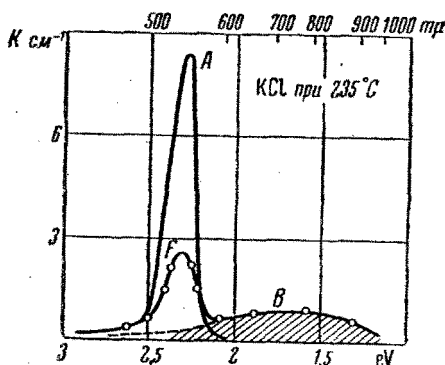


Рис. 27

рого он сорвался, до его первой задержки, рассчитанное на единицу поля, т. е. пробег, будем, по Полю, обозначать w (сдвиг, Schubweg).

Количественно под средним сдвигом понимается направленная к аноду составляющая траектории электрона, на продолжении которой число наблюдаемых электронов (F -центров) падает до $\frac{1}{e}$ своего первоначального значения.

Совершенно очевидно, что в реальной решетке тепловые колебания элементов решетки будут оказывать на пробеги заметное влияние в сторону их увеличения, тем самым будет увеличен и ток. Здесь мы уже не можем ожидать полной безинерционности; это действительно и видно из кривых рис. 28, соответствующих более высоким температурам. «Тепловая» часть фототока отмечена штриховкой; этот ток имеет место и по выключении освещения и может продолжаться десятки минут.

Обнаруживаемый электрометром ток

$$i = ne \frac{w}{d}, \quad (1)$$

где n — число переносимых электронов, e — их заряд, w — средний сдвиг, d — толщина кристалла. Если $w > d$, имеем ток насыщения; в этом случае

$$i_{\max} = \frac{1}{2} ne.$$

Квантовый выход внутреннего фотоэффекта по определению равен

$$\eta = \frac{n_a}{n_{kv}}.$$

Тогда из (1) получим

$$\eta \frac{w}{\varphi} = \frac{i}{I} \cdot \frac{d}{\varphi} P, \quad (2)$$

где I — энергия поглощенного света в ваттах, $P = \frac{h\nu}{e}$ вольт — фактор размерности, φ — разность потенциалов.

Это выражение может быть применено к случаям *I*, *II* и отчасти к *III* рис. 28 (к тем случаям, где можно считать ток постоянным). В случае *IV* приходится пользоваться выражением

$$\eta \frac{w}{\varphi} = \frac{\int i dt}{E_{abs}} \cdot \frac{d}{\varphi} \cdot P, \quad (3)$$

где E_{abs} — полная энергия поглощенного света в ватт-секундах.

Глазер^{12, 13} в лаборатории Поля произвел целый ряд измерений фототока на различных кристаллах при разных температурах; по данным для i и I (или E) он вычислил значения $\eta \frac{w}{\varphi}$ тока по формуле (2) и инерционного — по формуле (3).

Типичные кривые температурной зависимости величины $\eta \frac{w}{\varphi}$ для кристалла KBr приведены на рис. 29; в верхней части рисунка указан тип изменения тока для данного температурного интервала в соответствии с рис. 28.

Для безинерционного тока в интервале температур вблизи -150° имеем почти постоянное значение $\eta \frac{w}{\varphi}$; ниже — резкое спадание. Выше, около температуры -130° , начинается возрастание величины $\eta \frac{w}{\varphi}$. Если считать, что в этом интервале температур η имеет постоянное значение, разное 1 (см. ниже), то подъем кривой следует приписать увеличению величины сдвига под влиянием теплового движения¹⁾.

Величина этих сдвигов — будем их называть первичным и вторичным²⁾ — зависит от некоторых внешних факторов и притом различным образом.

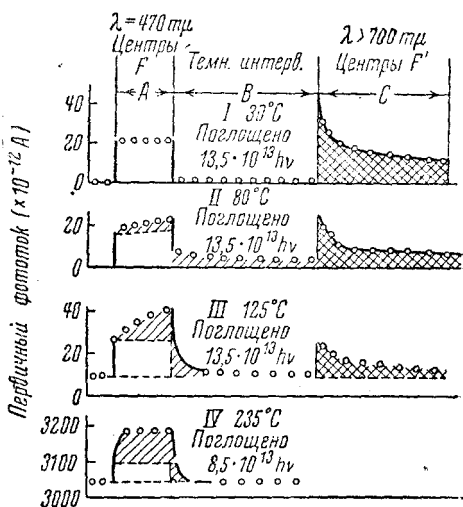


Рис. 28. Кристалл NaCl с концентрацией F -центров $8 \cdot 10^{15}$

¹⁾ Для AgCl Арсеньева¹⁴ показала независимость сдвига от температуры до $t = -170^\circ$.

²⁾ По терминологии Поля: Schubweg и thermisch vergrößerter Weg.

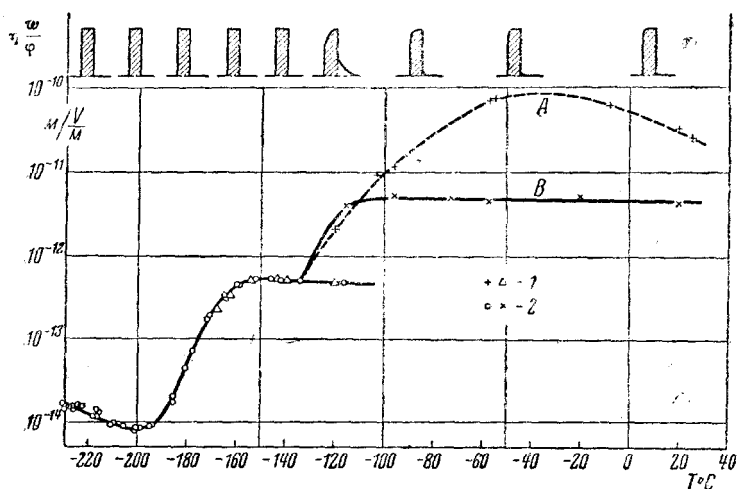


Рис. 29. Кристалл КВг. Концентрация F -центров $3 \cdot 10^{16}$. 1 — окрашивание в парах калия, 2 — фотохимическое окрашивание (из U -центров).

Отметим на первом месте наличие в кристалле «загрязнений» (в самом широком смысле слова), в первую очередь коллоидными частицами. На рис. 30 *в* и *г* представлены две кривые A' и B' , соответствующие одному и тому же кристаллу КСl (концентрация $3,8 \cdot 10^{16}$ в случае *в*) и $16,6 \cdot 10^{16}$ в случае *г*), при освещении его

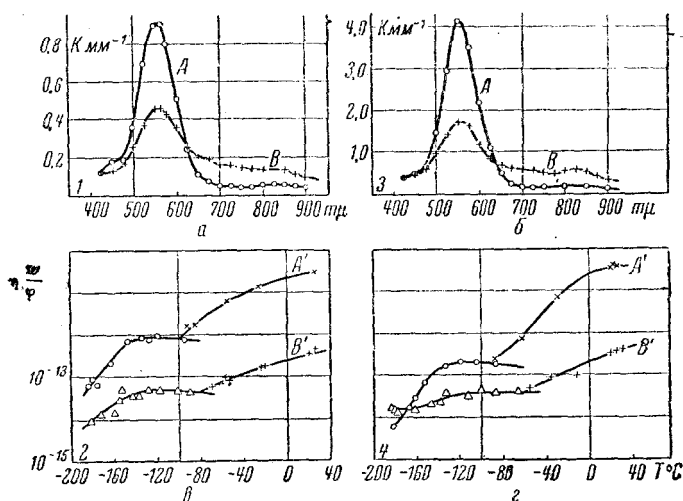


Рис. 30. *а, в* — КСl. Концентрация F -центров $3,8 \cdot 10^{16}$, $\lambda = 555$ мμ, *б, г* — КСl. Концентрация F -центров $16,6 \cdot 10^{16}$, $\lambda = 555$ мμ.

ветом длиной волны $\lambda = 555 \text{ м}\mu$; на рис. 30 *а* и *б* начерчены соответствующие этим случаям кривые поглощения. Из последних рисунков видно, что кривая *А* относится к кристаллу с *F*-центрами; кривая поглощения *В* (максимум $\sim 850 \text{ м}\mu$) свидетельствует о том, что значительная часть *F*-центров образовала после засветки (вольтовой дугой) коллоидные частицы. Величины сдвигов в этих двух случаях резко различны; как первичный, так и вторичный сдвиги во втором случае приблизительно в сто раз меньше; коллоидные частички действуют как «ловцы» электронов.

Величина сдвига зависит от способа окрашивания кристалла. На рис. 29 изображены кривые для двух кристаллов, один из них (точки 1) окрашен аддитивно в парах калия, а другой — фотохимически (из *U* центров, точки 2). Как видим, способ окрашивания совсем не сказывается на первичном сдвиге, но сильно влияет на вторичный: для аддитивно окрашенного кристалла отношение $\frac{w_2}{w_1}$ порядка $\frac{10^{-10}}{5 \cdot 10^{-13}} \sim 200$, а для фотохимически окрашенного только ~ 10 . Такая же картина наблюдается и для кристаллов, окрашенных рентгеновскими лучами. Отсюда можно заключить, что термическая диффузия сильно понижается, когда в кристалле имеются чужие молекулы (ионы водорода или молекулы КН в первом случае, молекулы брома — во втором).

Наконец, отметим весьма существенный факт: уменьшение величины сдвига при увеличении концентрации атомарных центров. При этом величины первичного сдвига достаточно удовлетворительно ложатся на прямую линию, т. е. зависимость от концентрации — линейная; для вторичных сдвигов, напротив, лучше подходит выражение $\eta \frac{w}{\varphi} \sim c^{-0,5}$.

Следует также отметить влияние качества кристалла. В табл. 5 приведены максимальные значения величины сдвига в единичном поле, приведенные в концентрации 10^{16} центров/см³ (см. Глазер¹³).

Как видим, каменная соль отличается от NaCl и других солей, КJ соответствуют преуменьшенные значения. Это обстоятельство, однако, приписывается тому, что в кристаллах КJ трудно получить одни атомарные центры без коллоидальных.

Несколько слов о *F'*-центрах. Они также очень нестабильны и разрушаются при освещении из области *F'*-полосы или при нагревании; в некоторых случаях их можно наблюдать только при температурах ниже -50° . Воздействие света на *F'*-центры также сопровождается током (инерционным) (заштрихованная в клетку область в правой части рис. 28).

Количественные измерения при переходе *F*-центров в *F'*-центры и обратно имеет смысл производить только в аддитивно окрашенных кристаллах, где обратимое обесцвечивание не имеет места.

На рис. 31 нанесена кривая относительного уменьшения *F*-центров $\frac{\Delta F}{F}$ в кристалле KCl при изменении температуры (по дан-

Таблица 5

Кристалл	$\frac{w_1}{\varphi}$ максим. в м/В/м 10^{12}	$\frac{w_2}{\varphi}$ максим. в м/В/м	
		аддитивн.	фотохимич.
Каменная соль	10	—	—
NaCl }	5	—	—
KCl }	2,5	$5,10^{-10}$	$5,10^{-12}$
RbCl } искусственные . .	1	$1,10^{-10}$	—
KBr } кристаллы	1,5	$1,10^{-10}$	$5,10^{-12}$
RbBr }	2	$5,10^{-12}$	—
KI }	0,6	—	$6,10^{-13}$
Среднее для искусств. крист.	$2 \cdot 10^{-12} \text{ м/В/м}$	—	—
AgCl (-170°) ²⁾	$4,10^{-8} \text{ м/В/м}$	$12,10^{-8}$	м/В/м^1
$\lambda = 546 \text{ м}\mu$	—	—	—
TlBr (-70°) ²⁾	$2,2 \cdot 10^{-8}$	—	—
$\lambda = 546 \text{ м}\mu$	—	—	—

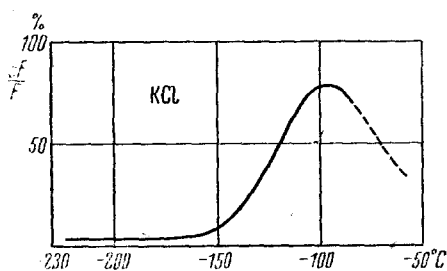
¹⁾ «Вторичный ток».²⁾ Приведены для сравнения (по Лефельду³²⁾).

Рис. 31

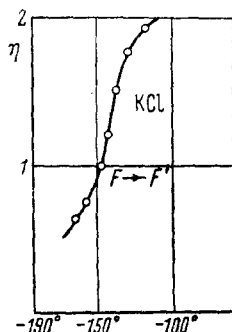


Рис. 32

ным Пик)⁴⁹; эти данные показывают, что: 1) при поглощении света в F -полосе исчезает только некоторая доля F -центров (не более 75%), 2) величина $\frac{\Delta F}{F}$ весьма сильно зависит от температуры. На рис. 32 изображена кривая квантового выхода перехода $F \rightarrow F'$ для KCl; эта кривая напоминает кривую квантового выхода при окра-

шивании. Существенно отметить, что максимальное значение η равно 2.

Для квантового выхода обратного перехода $F \rightarrow F$, имеющего место наряду с переходом $F \rightarrow F'$, данных еще нет. По ходу кривой рис. 31 можно, впрочем, заключить, что квантовый выход перехода $F' \rightarrow F$ от температуры не зависит, вследствие чего при понижении температуры равновесие между F - и F' -центрами нарушается в сторону первых¹⁾.

в) Процесс $A-K$

Образование коллоидальных частиц из атомарных является центральным вопросом всей рассматриваемой нами области явлений. К сожалению, количественных данных здесь имеется очень мало.

Отметим прежде всего некоторые качественные данные (установленные ультрамикроскопическими наблюдениями) относительно характера выделения коллоидных частиц в кристаллической решетке; они относятся и к описанному выше случаю фотохимического выделения серебра в галогидосеребряных солях.

Характерной особенностью всех случаев выделения коллоидного металла является чрезвычайно неравномерное распределение коллоидных частиц внутри кристалла. Особенно показательные результаты получаются в галогидосеребряных солях, где выделение ультрамикронных под действием света происходит буквально «на глазах»; по этой причине кристаллы таких солей являются особенно подходящими для изучения условий выделения коллоидных частиц. Общий характер этого процесса иллюстрируется на ряде снимков (рис. 33)

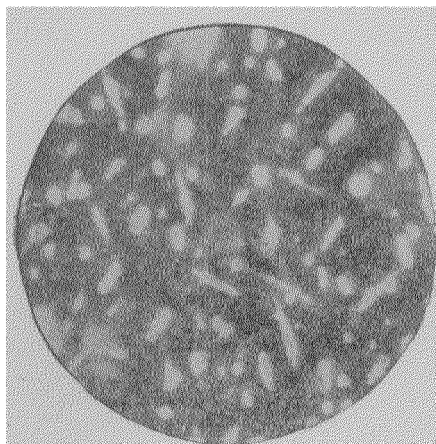


Рис. 33а

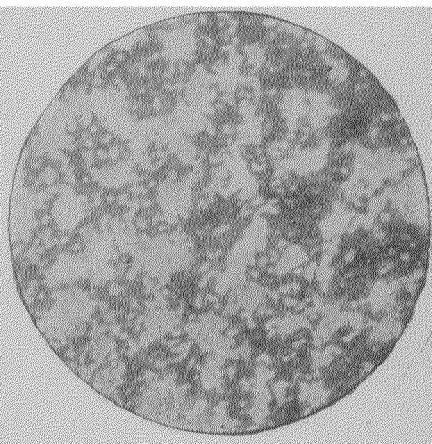


Рис. 33б

¹⁾ Загиб кривой рис. 31 при более высоких температурах объясняется экспериментальными условиями, связанными с очень малой продолжительностью жизни F' -центров.

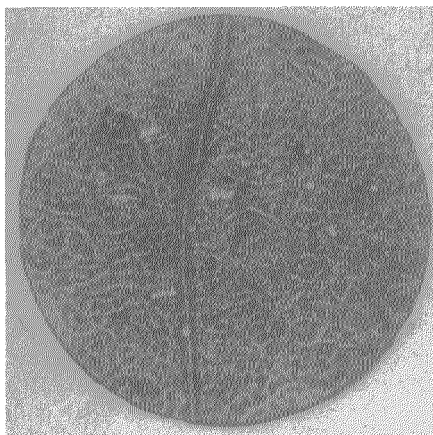


Рис. 34. Ультрамикроскопический снимок засвеченной кристаллической пленки AgCl. Ультрамикроны серебра выделились по трещинам. Вдоль большой трещины кристалл оптически пустой

для AgCl и (рис. 34) для AgBr. Можно отметить различные типы выделения ультрамикронов. В случае галбидосеребряных кристаллов, которые для ультрамикроскопических исследований могут изготавливаться в виде тонких кристаллических пленок³⁰, ультрамикроны выделяются главным образом на (вернее, под) верхней и нижней поверхностях кристаллов. Объемное выделение наблюдается в гораздо меньшей степени. Как в поверхностном, так и в объемном выделении ультрамикроны располагаются главным образом по трещинам и границам отдельных субъиндивидов, около наружной верхней поверхности кристаллической пленки (см., например,

рис. 33а, на котором изображена поверхность кристаллической пленки с налипшими на нее мелкими игольчатыми кристаллами той же соли, и рис. 33б, где изображен тот же участок после засветки «активным» светом). Замечаются также области «оптически пустые» (рис. 34), где даже при сильнейшем освещении выделения ультрамикронов не наблюдается.

Столь же разнообразна и величина образующихся коллоидных частиц; рядом с участками, усеянными белыми (т. е. очень крупными) ультрамикронами, мы имеем (в AgCl) яркозеленые области (мельчайшие частицы; максимумы поглощения и рассеяния около 500 $m\mu$), внутри которых отдельные частицы не видны (окрашенный фон).

Наблюдения с окулярным николем-анализатором показывают⁷⁸, что частички в большинстве случаев анизотропны; их можно себе представить в виде вытянутых эллипсоидов, расположенных совершенно беспорядочно.

Неравномерное распределение ультрамикронов наблюдается также и в каменной соли (см., например, рис. 37).

Образование коллоидных частиц происходит зачастую наряду с образованием атомарных центров; иногда возникновение атомарной фазы не может быть прослежено.

В чистом виде такой случай может иметь место для золотых фосфоров³⁵, в которых выделение коллоидных частиц в кристалле, к плавню которого подмешана соль золота, происходит уже при температурах от 300° и ниже, без всяких внешних воздействий.

Такое же явление имеет место и при проникновении ионов в кристаллы путем диффузии; оно наблюдается опять-таки у золота и в некоторых случаях у никеля⁴⁷.

Наиболее интересными являются случаи фотохимического выделения коллоидных частиц при освещении кристалла длинами волн из области собственного поглощения. В щелочногалоидных солях такое явление в обычных условиях наблюдается только в LiF; по данным Шнейдера⁵⁶, кристалл фтористого лития при длительном (35 час.) освещении интенсивной водородной трубкой, а также при электронной бомбардировке приобретает оранжевую или красную окраску типично коллоидального вида. Рентгеновские лучи дают только атомарную полосу около 300 *mμ*.

Особо важный случай представляют галоидосеребряные соли; о них мы уже говорили. Промежуточный случай мы имеем в фосфорах: при малых концентрациях они по своему поведению приближаются к щелочногалоидным солям; при больших (а для золота — при всяких) — к галоидосеребряным.

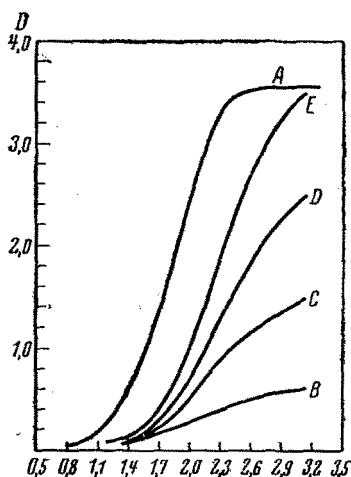
В процессе образования коллоидных частиц весьма важным фактором является температура.

Особый интерес для исследования в этом отношении представляют галоидосеребряные соли, так как здесь мы имеем возможность производить параллельные исследования на фотографических слоях.

Лёле³³ указывает на то, что не только «хорошие» чистые кристаллы AgCl, но и деформированные кристаллы не окрашиваются при температуре жидкого воздуха. Выделение красящих центров происходит, однако, и здесь, если кристалл был предварительно засвечен небольшим числом квант при комнатной температуре. Весьма интересные и притом количественные результаты получены Веббом и Эвансом⁷⁴ для фотографических пластинок, которые они охлаждали в особом приборе вплоть до температуры жидкого воздуха. Как известно, светочувствительность фотографического слоя характеризуется плотностью почернения проявленного слоя. Зависимость плотности почернения от числа упавших на пластинку квант дается так называемой характеристической кривой (рис. 35). Веббом и Эвансом показано, что при понижении температуры светочувствительность сильно падает (характеристическая кривая понижается).

Если, однако, делать засветку в несколько приемов (например 10 или 20 раз по 10 или соответственно 5 сек.), в промежутках прогревая пластинку при комнатной температуре, то чувствительность повышается, при большом числе перерывов приближаясь к той, которую пластинка имела при комнатной температуре. Берг и Мендельсон² продолжили эти исследования вплоть до температуры жидкого гелия (4° K)^{2a}; оказалось, что при температурах ниже 90° K (жидкий воздух) уменьшение чувствительности происходит весьма слабо. Если понимать под чувствительностью *S* величину, обратную экспозиции, необходимой для получения плотности 0,1 над вуалью, то по данным Берга и Мендельсона *S* при 90° K составляет 7%, а при 20° K — 4% от *S* при комнатной температуре.

Рассмотрим теперь образование коллоидных частиц из атомарных центров. Поведение кристаллов с атомарными центрами различно в зависимости от метода получения этих центров. Эти особенности проявляются и при образовании коллоидных частиц.



ис. 35. Эмульсия из чистого AgBr.

Влияние температуры. Кривая A при температуре засветки 20°C , кривые B, C, D, E — при температуре -186° . Время экспозиции для A и B — 160 сек., C — 2 раза по 80 сек., D — 4 раза по 40 сек., E — 8 раз по 20 сек. Для кривых C, D, E эмульсия в промежутках между экспозициями нагревалась до 23°C .

Начнем с аддитивно окрашенных кристаллов. Процесс образования коллоидных частиц зависит от температуры, при которой находится кристалл, содержащий F-центры.

а) Кристалл окрашен при высокой ($> 400^{\circ}$) температуре и затем остужен. Можно ожидать, что при охлаждении кристалла ввиду наличия предельной концентрации для каждой данной температуры будет происходить пересыщение и образование коллоидных частиц. Это действительно и наблюдается и притом особенно резко в кристаллах естественной каменной соли. Частицы при этом получают весьма крупные: аддитивно-окрашенный кристалл каменной соли при остывании представляется грязносерым (кривая I, рис. 36). Избегнуть образования коллоидальных частиц при остывании аддитивно окрашенных кристаллов удастся с большим трудом, путем быстрого охла-

ждения («закалки») кристалла. Однако и при этом способе никогда нельзя быть уверенным в полном отсутствии коллоидальных центров. О наличии незаметных глазу коллоидальных частиц можно убедиться, рассматривая кривые фототока для данного объекта: подъем кривой при низких температурах (см., например, рис. 29), приписываемый фотоэффекту с коллоидных частиц, отсутствует в фотохимически окрашенных кристаллах и существует в аддитивно окрашенных¹³ (при более высоких температурах этот слабый эффект перекрывается значительно более сильным фотоэффектом с атомарных центров).

б) Кристалл «закален», а затем нагрет. При нагревании можно получить коллоидные частицы той или иной величины в зависимости от температуры нагревания и условий (быстроты) закалки.

Подобные опыты были проделаны автором⁵⁴ для одного и того же кристалла каменной соли. Результаты опытов сведены в табл. 6 и рис. 36.

Таблица 6¹⁾Кристалл $d = 1,55$ мм.

№ по пор.	Наблюдение	Температура нагрева °С	Время нагрева	Полож. макс.	2ρ	Kd (погл.) в максим.	Цвет кристалла	Примечание
				в т _р				
1	207	—	—	638	60	2,91	{ Голубой Красно- фиолетовый } Слаборозовый	Быстрое охлаждение Медленное охлаждение
2	208	450	1 мин.	550	5	2,36		
3	210	300	6 сек.	555	5	10,40		
4	211	300	2 мин.	564	10	0,51		
5	212	400	8 »	577	20	4,11	Вишневокрасный	

Первая строка табл. 6 и кривая I рис. 36 соответствуют кристаллу сразу после прокраски и медленного охлаждения. После первого опыта кристалл содержит довольно крупные частицы ($2\rho \sim 60\text{ мμ}$). Нагревание 1 мин. при 450° создало небольшое количество мелких коллоидных частиц ($2\rho \sim 5\text{ мμ}$) [и F-центры (кривая II)]. После 3-го опыта в кристалле образовались исключительно коллоидные частицы, возникшие за счет атомарных. При еще одном прогревании при той же температуре эти частицы почти все пропали (№ 4), очевидно, перейдя в U-центры, и опять появились, правда, несколько укрупнившись (№ 5) при последнем прогревании до 400° (кривая III).

На фотографиях рис. 37 (по Рексеру)⁵² можно видеть изменение ультрамикроскопической картины в подобного рода случаях.

Количественная обработка описанного выше процесса перехода атомарных центров в коллоидальные и обратно возможна только при учете наличия ионов водорода, отвлекающих на себя часть электронов от F-центров; как упоминалось выше, при аддитивном окрашивании они всегда налицо.

Рассмотрим теперь аддитивно окрашенные фосфоры. Здесь мы также должны считаться с наличием U-центров; однако, повидимому,

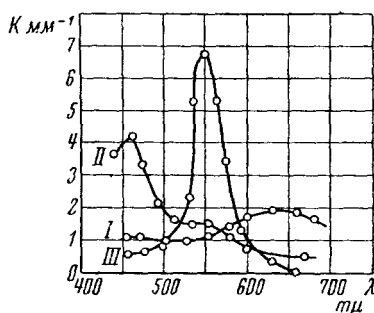


Рис. 36. Кривые поглощения для аддитивно окрашенного кристалла NaCl

¹⁾ Оценка диаметра частиц 2ρ производилась по сравнению экспериментальных кривых поглощения с теоретическими (рис. 17).

они являются плохим конкурентом для тяжелых ионов, связь которых с электронами оказывается крепче. Поэтому здесь картина перехода атомарных центров в коллоидальные выявляется в более чистом виде. Приводим некоторые данные (по неопубликованным измерениям, произведенным И. И. Брейдо) для фосфора $KJ + 0,05$ мол. % Ag, окрашенного электронами; F -центры в некоторых случаях (KJ , KCl кристалл 3е) выгонялись обратно, в других (KCl , кристаллы 2с и 2D) оставлялись (табл. 7). О переходе атомарных центров в коллоидальные можно судить по пожелтению кристалла.

Точную температуру перехода установить весьма трудно; местами пожелтение начинается (для KJ) уже с 100° . По приближительной оценке температура «массового» образования частиц для KJ порядка 300° , а для KCl гораздо выше, не ниже 550° .

Рассмотрим теперь образование коллоидных частиц в фотохимически окрашенных кристаллах. F -центры очень нестабильны; они исчезают (необратимо) при нагревании до $\sim 100^\circ$; при освещении длинами волн из области F -полосы они частью исчезают, частью превращаются в новые F' -центры (не являющиеся коллоидальными).

Есть однако возможность перевести центры в коллоидальные при одновременном воздействии α) света и тепла (осторожное на-

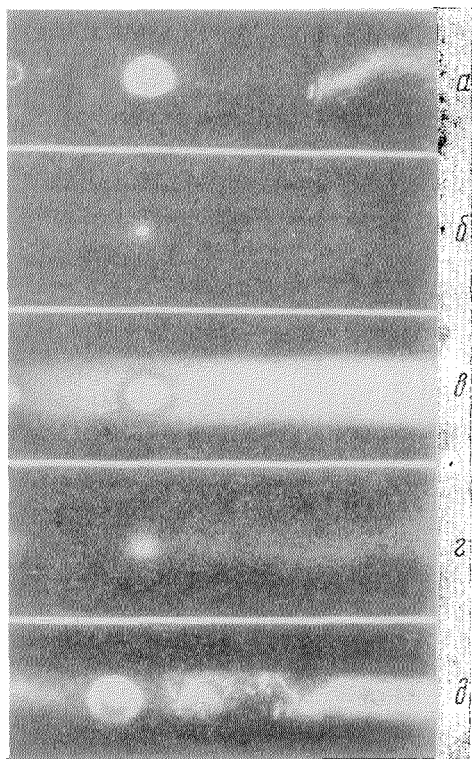


Рис. 37. Конус Тиндаля нетемперированного окрашенного кристалла $NaCl$: а — после окрашивания в парах и обычного охлаждения, б — после нагревания до 450° и «закалки», в — после «отпуска» и «закалки», г — после повторного нагревания до 400° и «закалки», д — после нагревания до $\sim 700^\circ$ и «закалки»

Таблица 7

KJ+0,05 мол. % Ag

№ по пор.	№ кри-стала	Внешний вид кристалла до нагревания	Темпера-тура наг-ревания в °C	Время на-гревания в мин.	Внешний вид кристалла после нагревания
1	11a	Бесцветный	110	50	Местами желтизна
2	11a	Местами желтизна	420	20	Пожелтение
3	9a	Бесцветный	200	35	Местами желтизна
4	9a	Местами желтизна	340	15	Пожелтение
KCl + 0,005 мол. % Ag					
1	2e	Фиолетовый с желтым ободком	400—520	50	Кристалл обесцветился
2	2e	Бесцветный	500—620	25	Пожелтение
3	3e	Бесцветный	400—520	50	Никаких изменений
4	3e	»	500—620	25	Пожелтение
KCl + 0,05 мол. % Ag					
1	2D	Темнофиоле-товый	620—680	35	Светлофиоле-товый
2	2D	Светлофиоле-товый	680	180	Зеленый (фиоле-тово-желтый)

гревание не выше 100°); 3) свста и деформации: желтый кристалл каменной соли, будучи вынесен на свет, моментально синее^{54, 4}, его спектр поглощения указывает на коллоидальную природу этой окраски. В обоих случаях частицы получают весьма крупными и разных размеров (широкие кривые поглощения).

Если атомарные центры получены в кристалле путем действия света из области *U*-полосы, то удается перевести *F*-центры в коллоидные одним нагреванием¹. Для естественной каменной соли это явление происходит уже при температурах от 350°. Более подроб

ное изучение этого процесса показало, что, повидимому, необходимым условием образования частиц является наличие в кристалле хотя бы небольшого числа коллоидных центров. Это действительно имеет место, если F -центры, получающиеся одновременно с U -центрами при введении электронов извне, не были выгнаны обратно. В противном случае описанное явление не наблюдается; кристалл при нагревании вполне обесцвечивается. Образование частиц также не удается наблюдать и в искусственных кристаллах NaCl , KCl и т. д., вероятно потому, что здесь, как указано, значительная часть F -центров переходит в U -центры. Для естественной каменной соли наблюдаются, напротив, весьма резкие переходы, иллюстрируемые кривыми рис. 38. Здесь исходным материалом служил кристалл каменной соли, окрашенный аддитивно и медленно охлажденный; на глаз он представлялся серым и содержал частицы всевозможных диаметров (кривая 1, рис. 38). После освещения алюминиевой искрой появляются (за счет U -центров) атомарные центры (кривая 2 рис. 38). При нагревании до 350° возникает коллоидальная полоса поглощения с максимумом при $570 \text{ м}\mu$; кристалл делается густофиолетовым (кривая 3). Так как в этом процессе главную роль играют U -центры, то количе-

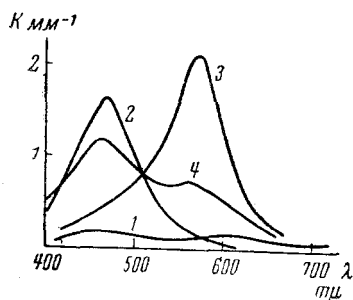


Рис. 38

ственные подсчеты возможны лишь при учете их наличия. Возможно, что при нагревании кристалла одновременно с образованием коллоидных частиц происходит и термический процесс перехода U -центров в F -центры.

Резюмируя сказанное об образовании коллоидных центров, отметим следующие варианты этого процесса: а) «пересыщение» при остывании аддитивно окрашенного кристалла с большим числом атомарных центров; б) термическая «коагуляция», в) фотохимический процесс (LiF , AgCl и AgBr , фосфоры), г) коагуляция из атомарных центров при действии света из области F -полосы (при необходимом условии — деформации кристалла).

г) Изменения коллоидного распределения

Возможны два процесса: а) уменьшение размеров коллоидных центров, вплоть до их полного исчезновения (процессы $K \rightarrow A$ или $K \rightarrow I$) и б) укрупнение коллоидных центров. Оба эти процесса действительно наблюдаются как при нагревании, так и при действии света.

Коллоидные частички, полученные термическим путем в аддитивно окрашенных «чистых» кристаллах, распадаются на атомарные при нагревании выше той температуры, которая соответствует пересыщению. Напротив, в аддитивно окрашенных фосфорах (Ag , Cu)

коллоидные частички являются чрезвычайно устойчивыми вплоть до температуры плавления кристалла, когда металл выпадает из расплава в чистом виде.

Совсем иначе ведут себя золотые фосфоры: как мы упоминали, здесь коллоидные частички могут существовать лишь при температурах ниже 300° . При нагревании выше этой температуры кристалл опять обесцвечивается. Более подробно это явление еще не изучено.

Что касается фотохимического действия, то по отношению к нему коллоидные частички, полученные аддитивным путем при комнатной температуре, являются вполне устойчивыми. При высокой температуре ($\sim 300^{\circ}$) и в электрическом поле Поль²³ наблюдал при освещении исчезновение коллоидных частиц у катода.

Переходя к вопросу об изменении коллоидных частиц, полученных фотохимическим путем, сначала рассмотрим промежуточный случай, когда коллоидные частицы получены термическим путем, но атомарные центры, являющиеся для них материалом, выделились в результате фотохимического процесса. Мы имеем в виду описанный на стр. 185, 186 случай перехода $F_U \rightarrow K_U$ центров. Эти центры являются весьма неустойчивыми по отношению к ультрафиолетовому свету (из области U -полосы): при освещении фиолетового кристалла (кривая 3 рис. 38) алюминиевой искрой коллоидные частицы пропадают совсем или отчасти и получается вновь F -полоса (кривая 4 рис. 38); в данном случае кристалл подвергался действию γ -лучей радия. Процесс образования коллоидных частиц может быть повторен неограниченное число раз; при этом иногда наблюдается наряду с уменьшением коллоидного поглощения в максимуме рост поглощения в длинноволновой части спектра, что свидетельствует об укрупнении частиц¹⁾. Количественное толкование этих процессов возможно только при учете наличия U -центров.

Рассмотрим теперь такие случаи, когда коллоидные частицы сами были получены непосредственным действием света.

В ряду щелочногалогидных солей (кроме LiF) такие центры, как мы упоминали, получаются только при совместном действии освещения и давления (или слабого нагревания). Эти кристаллы обесцвечиваются очень легко, уже при температурах до 200° . Совершенно таким же образом ведет себя и естественно окрашенная синяя каменная соль: при нагревании до температуры выше 400° она обесцвечивается в течение нескольких секунд; при более низких температурах процесс происходит медленнее, причем удается проследить изменение окраски через фиолетовую и красную, соответствующие постепенному уменьшению размеров частиц²⁾. К свету естественно окрашенные кристаллы оказываются нечувствительными.

¹⁾ Неопубликованные данные К. Н. Погодаева.

²⁾ Лирман и Рексер³⁴ утверждают, что им удалось наблюдать при обесцвечивании синей соли и атомарную окраску; это наблюдение, однако, представляется сомнительным.

В фосфорах и в галоидосеребряных солях изменения коллоидных частиц происходят как под действием нагревания, так и под действием света; они пропадают а) при нагревании до температуры порядка 100° и б) при освещении длинами волн из области поглощения коллоидных частиц. При этом в галоидосеребряных солях обнаружен ряд особенностей, имеющих важное значение. Именно, обесцвечивание такого кристалла заключается не в постепенном понижении вплоть до исчезновения всей полосы поглощения, а, наоборот, в образовании «провала» в том участке кривой, который соответствует длине волны падающего света (рис. 39 и 40). Уменьшение поглощения света какой-либо средой свидетельствует прежде всего об уничтожении красящих центров, т. е. в данном случае коллоидных частиц. Факт избирательного поглощения станет вполне понятным, если учесть немонодисперсность коллоидных частиц; при действии света данной длины волны пропадают частицы таких размеров, максимум поглощения которых соответствует падающей на кристалл длине волны.

Такое же явление наблюдается и в фотографическом слое; оно заключается в исчезновении скрытого изображения под действием красных и инфракрасных лучей; в фотографической литературе оно известно под названием явления Гершеля.

Вебб и Эванс⁷⁴ исследовали температурную зависимость (для фотослоев) этого явления и обнаружили, что при температуре жидкого воздуха оно не имеет места.

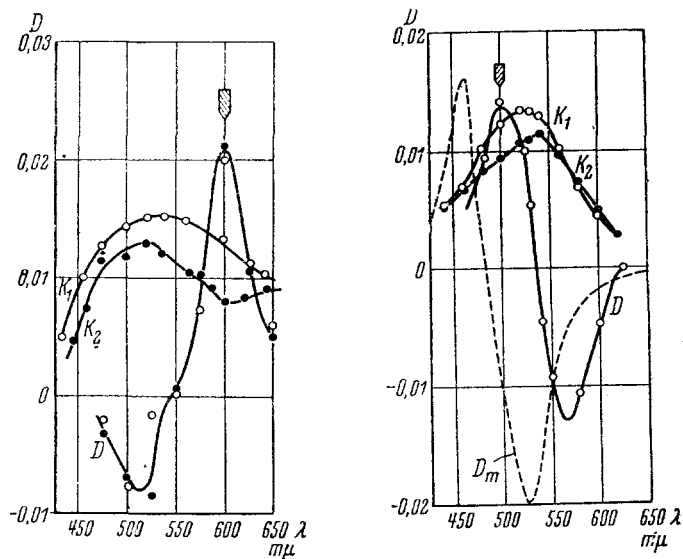


Рис. 39 и 40. K_1 и K_2 —кривые поглощения AgCl до и после вторичной засветки. D —экспериментальные кривые дихроизма, D_m —вычисленная

В изолированных кристаллических пленках галоидных солей серебра явление Гершеля может быть прослежено ультрамикроскопически. Исчезновение, рассасывание частиц происходит весьма быстро, на глазах⁷².

Интересные явления происходят при освещении окрашенного кристалла AgCl поляризованным красным светом. Оптические наблюдения показывают, что такой кристалл делается дихроичным; аналогичное явление на фотографической пластинке было открыто и изучено Вейгертом. Это явление объясняется и рассчитывается учетом отступления частиц от сфероидальной формы. На рис. 40 приведена расчетная кривая дихроизма для системы $\text{Ag} - \text{AgCl}$ для вытянутых эллипсоидов; на том же рисунке и на рис. 39 — экспериментальные кривые при засветке длинами волн $500 \text{ м}\mu$ (рис. 40) и $600 \text{ м}\mu$ (рис. 39)¹⁾. Параллелизм экспериментальной и теоретической кривой бросается в глаза, несовпадение по положению в спектре, конечно, может быть приписано значительным размерам частиц в эксперименте (теоретические кривые относятся к мельчайшему коллоиду).

Сравнивая рис. 21 с рис. 39 и 40, Чердынцев⁷⁸ делает некоторые заключения о характере явления. Мы уже упоминали, что при засветке пленки AgCl или AgBr светом из области собственного поглощения выделяются частички различной формы и величины, а также различно ориентированные; очень схематически каждую частичку можно представить в виде эллипсоида. Как указывалось, поглощение таких эллипсоидов зависит от направления электрического вектора и от эксцентриситета эллипсоида; при работе с неполяризованным светом и частицами одного размера и эксцентриситета, ориентированными во всех направлениях, мы имели бы (по Гансу) два максимума поглощения. На самом деле мы имеем частицы разной величины и эксцентриситета, по всей вероятности, группирующиеся около некоторого среднего направления; наложение кривых поглощения дает одну сплошную широкую кривую, что действительно и наблюдается на опыте.

На рис. 41 в верхней части схематически изображено поглощение кристалла, содержащего частицы двух эксцентриситетов, оси которых (для простоты) мы принимаем расположенными в двух взаимно перпендикулярных направлениях. В нижней части рисунка также весьма схематично изображена ожидаемая картина изменения частичек под действием поляризованного света (электрический вектор направлен горизонтально) разной длины волны (~ 600 и $\sim 500 \text{ м}\mu$).

Это изменение частичек, очевидно, будет носить тот же характер, что и при засветке естественным светом (явление Гершеля), т. е. будет заключаться в уменьшении частиц; это явление будет

¹⁾ Стрелка в верхней части рисунка обозначает ширину монохроматического участка, использованного при засветке.

сильнее всего выражено в тех частицах, максимум поглощения которых совпадает с длиной волны падающего света.

Под действием красных лучей уменьшаются только эллипсоиды 2; после засветки останутся преимущественно эллипсоиды типа 1 (сплюснутые в направлении электрического вектора). При другом

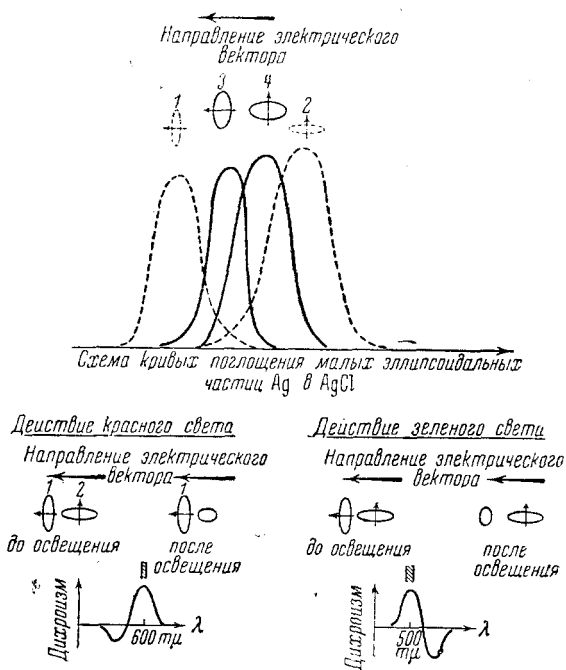


Рис. 41. К действию поляризованного света на систему $\text{Ag} - \text{AgCl}$ (фотохимически окрашенное AgCl)

(вертикальном) направлении электрического вектора картина будет обратной. Кривая дихроизма, дающая разность кривых поглощения, будет иметь максимум в красной части. При действии коротковолнового (зеленого) света кривая дихроизма будет иметь обратный ход, что легко сообразить из рассмотрения соответствующей схемы.

Второй процесс изменения коллоидного распределения — увеличение размеров частиц. Этот процесс может происходить как спонтанно (неопубликованные опыты П. В. Мейкляра), так и под действием света (для AgCl при $\lambda < 470 \text{ m}\mu$ ⁷⁸); о нем мы пока имеем еще недостаточно данных.

д) Фототок в коллоидально окрашенных кристаллах

Внутренний фототок в коллоидально окрашенных кристаллах обладает некоторыми особенностями.

Как показывает рис. 42¹³, кривые фототока кристаллов с коллоидными центрами отличаются от аналогичных кривых для атомарно окрашенных кристаллов. В левой части рисунка приведены кривые поглощения (A) величины $\eta \frac{\omega}{\varphi}$, отнесенные к единице падающей энергии в функции от длины волны (B), и зависимости $\eta \frac{\omega}{\varphi}$ от температуры C для кристалла KCl, содержащего атомарные центры

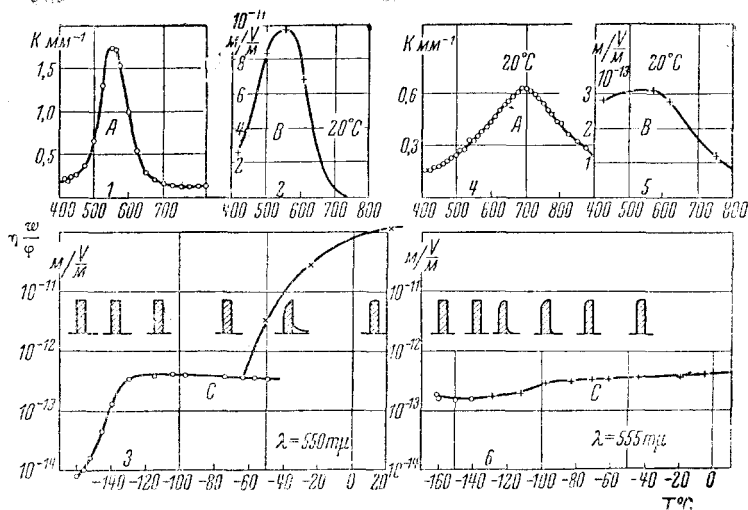


Рис. 42. Вверху налево — концентрация F -центров $6,5 \cdot 10^{16}$, правая часть — коллоид

(засветка $\lambda = 555 \text{ m}\mu$); кривые правой части рисунка относятся к тому же кристаллу после коагуляции F -центров (мелкий коллоид).

На рис. 42 приводятся аналогичные данные для кристалла KCl с более крупными частичками; кривая B дает теперь величину $\eta \frac{\omega}{\varphi}$ на единицу поглощенной энергии. Максимум при $560 \text{ m}\mu$ вызван небольшим числом F -центров, имеющихся в кристалле наряду с коллоидальными. В верхней части рис. 42 с и 43 с схематически отмечен тип фототока (соответственно рис. 28).

Анализ кривых указывает на следующие характерные черты фотопроводимости коллоидно окрашенных кристаллов:

- а) Как видно из рис. 42, вторичный сдвиг при наличии одних только атомарных центров приблизительно в 200 раз больше (при комнатной температуре) этой же величины в том случае, когда все атомарные центры скоагулировались в более крупные частицы.
- б) Для атомарных центров кривая спектрального распределения фототока, отнесенная к единице падающей энергии, идет парал-

тельно кривой поглощения, что указывает на постоянство квантового выхода для разных длин волн (см., например, Бур, стр. 204). В случае коллоидальных частиц кривая фототока не находится ни в каком соответствии с кривой поглощения (рис. 43, а также¹⁶).

На рис. 44 изображены результаты опытов Грошева¹⁶, исследовавшего коллоидально распределенную медь в NaCl. Так как в этих опытах образец был настолько сильно окрашен, что для области $\lambda < 580 \text{ м}\mu$ поглощение практически было полным, то фототок (также как и на рис. 43), отнесен к единице поглощенной энергии. Подъем кривой в сторону коротких волн (см. также кривые Гильша и Оттмера²¹ для фототока в синей каменной соли) говорит о росте квантового выхода при уменьшении длины волны. Такая же картина наблюдается и в «нормальном» фотоэффекте с той разницей, что здесь кривые сильно сдвинуты в сторону длинных волн.

Грошев¹⁶ показал, что новая граница фотоэффекта может быть подсчитана по соотношению

$$\lambda_0 = \frac{\lambda}{\sqrt{\varepsilon}},$$

где ε — диэлектрическая постоянная среды и λ_0 — граница в пустоте. Полагая для NaCl $\varepsilon = 5,6$ и беря из своих наблюдений $\lambda = 640 \text{ м}\mu$, Грошев получил для системы Cu — NaCl $\lambda_0 = \frac{640}{\sqrt{5,6}} = 278 \text{ м}\mu$; это число лежит в пределах 260—300 мμ красной границы фотоэффекта меди в вакуум.

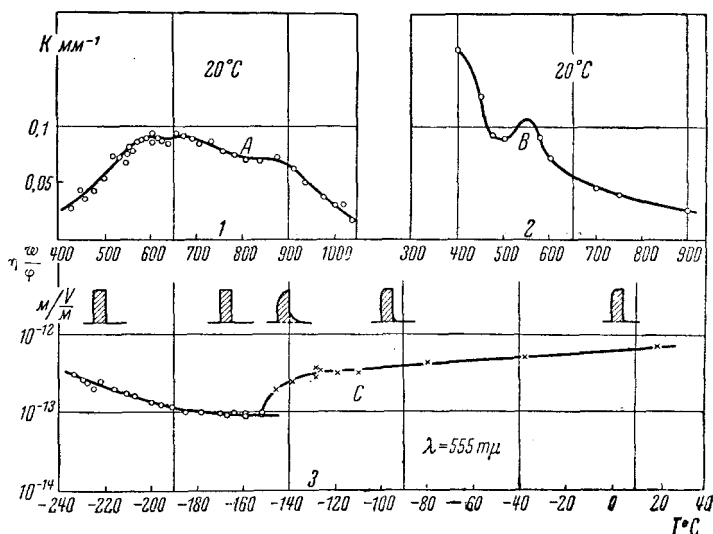


Рис. 43. KCl, крупный коллоид

в) Характерной особенностью температурной зависимости величины $\eta \frac{\omega}{\varphi}$ при фотоэффекте с коллоидных частиц является отсутствие спада кривой при низких температурах. Напротив, можно отметить некоторый подъем кривой (см. также рис. 29). Другой особенностью является появление инерционных токов уже при температурах около -150° (см. схематическое изображение характера тока).

§ 7. К вопросу о механизме образования атомарных и коллоидальных центров в кристаллической решетке

Изложенный в предыдущем параграфе материал далеко недостаточен для решения задачи о механизме образования мельчайших частиц металла; попытки теоретического истолкования этих результатов также не полны и находятся в своей первой стадии. Тем не менее, за последние 2—3 года уже наметились те вехи, по которым, повидимому, пойдет дальнейшее развитие вопроса.

Мы уже неоднократно указывали, что во всех процессах образования и разрушения атомарных и коллоидальных центров в кристалле главную роль играют электроны. Поэтому очевидно, что все попытки подхода к изучению механизма этих процессов должны основываться на определении энергетических состояний электронов в кристаллической решетке. Этот вопрос составляет одну из основных частей современной квантово-механической теории твердого тела, которую мы вкратце напомним.

а) Основные положения современной теории твердого тела¹⁾

Основные положения Паули — Зоммерфельда — Блоха заключаются в следующем.

1. Валентным электронам в кристалле приписываются определенные дискретные значения энергии, так называемые энергетические уровни. Эти уровни группируются неравномерно: при некоторых значениях энергии они очень близки друг к другу и образуют практически непрерывную полосу — зону. Некоторые значения энергии электрон вообще не может принимать; это так называемые

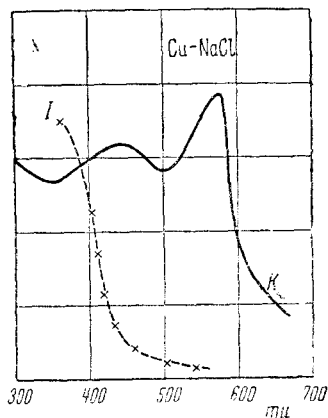


Рис. 44. Поглощение света K и фототок I на единицу падающей энергии в кристалле NaCl , содержащие коллоидальную медь

¹⁾ Подробнее см. в ряде обзорных статей Зейца и Джонсона⁶¹ и в статье Слэтера⁶².

запрещенные области, лежащие между зонами. Иногда зоны могут взаимно перекрываться.

2. Каждая зона представляет собой совокупность дискретных уровней по числу N атомов в рассматриваемом участке кристалла (в так называемой основной области). Так как при соответственных невырожденных состояниях в атоме на каждый уровень может одновременно попасть (по принципу Паули) два электрона, то при общем нечетном числе валентных электронов в самой верхней из занятых электронами зон половина уровней остается пустой, что дает возможность электронам приобретать большую энергию (ускоряться) при наложении электрического поля (обычной силы). Такое твердое тело является проводником.

При четном числе валентных электронов в атоме, когда все уровни в указанной выше зоне заняты, электроны электрическим полем не могут ускоряться; в этом случае мы имеем дело с изолятором.

3. Над самой верхней из занятых зон (так называемой основной) расположена следующая пустая зона допустимых значений энергии электрона. Если каким-либо образом энергия электрона увеличится настолько, что будет соответствовать этой зоне, то электрон можно будет ускорять электрическим полем, в изоляторе будет наблюдаться электронная проводимость. Поэтому эта зона, пустая при обычных условиях, носит название зоны проводимости.

Можно попытаться сопоставить только что рассмотренные энергетические зоны твердого тела с энергетическими уровнями свободных ионов: каждой зоне соответствует в ионе некоторый дискретный уровень. Слэтер и Шокли⁶³ проследили за образованием зон из этих дискретных уровней, постепенно уменьшая расстояние между ионами (Na^- и Cl^+) и таким образом учитывая их все возрастающее взаимодействие; для кристалла NaCl они получили наложение двух систем зон, соответствующих системам дискретных уровней двух ионов Na и Cl . Наивысшая из занятых зон (так называемая основная) в кристалле соответствует оболочке $3P$ ионов Cl , а зона проводимости — уровню $3S$ электрона атома Na .

Таковы качественные выводы новой квантово-механической теории твердого тела.

Полное решение проблемы, заключающееся в нахождении собственных функций и чисел уравнения Шредингера,

$$\Delta^2\psi + \left(8\pi^2\frac{m}{h^2}\right)(E - V)\psi = 0,$$

где V — периодическое поле решетки, чрезвычайно сложно.

В настоящий момент мы имеем лишь первые элементарные попытки ее решения. Так, Мотт⁴⁰ приводит значения функции ψ для слабо связанных электронов (рис. 45) в полосе проводимости для кристалла NaCl ; пунктиром обозначена ψ для свободного атома Na (радиус атомов щелочных металлов больше радиусов их ионов). Сплошными кривыми изображена функция ψ в полосе проводимости по

линии соединения двух соседних ионов одного и противоположных знаков. Рассмотрение последней кривой показывает, что с наибольшей вероятностью электрон находится около иона Na и с наименьшей — около иона Cl.

Этот рисунок позволяет сделать некоторые заключения (Мотт⁴⁰) о перемещении электрона в полосе проводимости. Электрон, введенный извне или поднятый с основного уровня, будет кружиться около ионов натрия; так как вероятность нахождения электрона между двумя соседними по диагонали ионами Na достаточно велика, то электрон будет свободно переходить от одного иона натрия к другому, почти так же свободно, как и в металле.

Изложенная выше теория Блоха имеет некоторые неточности, существенные при применении ее к диэлектрикам, на что обращали внимание различные авторы⁶².

Так, Френкель (1932)^{10, 11} указал, что если электрону сообщается некоторая дополнительная энергия, то он, отходя от ионного остатка, должен взаимодействовать с остающейся в основной полосе «положительной дыркой»¹⁾, в поле которой он все время находится.

Для такого состояния электрона, по предложению Френкеля, утвердился термин «возбужденное состояние» электрона, в противоположность состоянию ионизации (полоса проводимости), соответствующему полному освобождению электрона от влияния дырки.

Для системы: возбужденный электрон, — положительная дырка Френкель предложил термин «экзитон», получивший широкое распространение; с экзитоном связана «волна возбуждения», распространяющаяся по кристаллу.

Это представление о возбужденных состояниях в кристалле лежит в основе новейших работ ряда исследователей — Мотта^{38—43}, Зейтца^{59—61, 75}, а также некоторых других (Франк и Теллер⁹, Ванни⁷³). Экзитон Френкеля — основное понятие в современной теории фотохимии кристаллов.

¹⁾ Для случая NaCl «дыркой» будет служить атом хлора.

Если в каком-нибудь месте кристалла отсутствует отрицательный ион или из отрицательного иона удален электрон, то всей системой это обстоятельство будет ощущаться как недостаток отрицательного заряда или как избыток положительного заряда. Поэтому атом, образовавшийся из отрицательного иона при потере им электрона, будет являться положительной «дыркой».

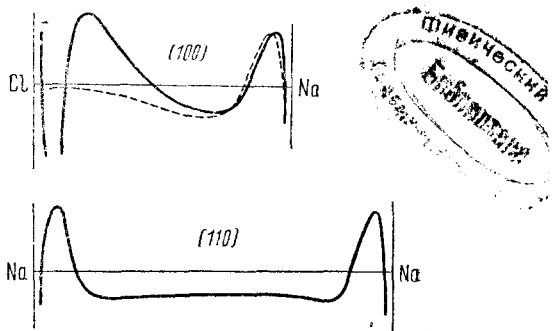


Рис. 45

Остановимся вкратце на воззрениях Мотта, развиваемых им в ряде статей. Дырка и электрон притягивают друг друга с силой, равной $\frac{e^2}{kr^2}$, если r велико по сравнению с межуатомными расстояниями (k — диэлектрическая постоянная кристалла). Имеет место ряд энергетических состояний электрона, сходящихся к «границе серии», совершенно так же, как это имеет место для электронов в поле протона.

Основное представление Мотта относительно фотохимического процесса заключается в том, что при процессе поглощения света — будь то в собственной полосе поглощения (первый пик) или в F -полосе — происходит не фотоионизация, а лишь возбуждение.

Мотт допускает возможность и полного отрыва электрона, однако лишь при действии больших квант, соответствующих «границе серии»; для собственного поглощения он сопоставляет этот процесс с вторым пиком.

Первый пик Мотт относит за счет образования экзитона; с классической точки зрения это соответствует переходу электрона от иона хлора в сферу действия иона натрия, т. е. той картине фотохимического процесса, которой давно придерживается ряд авторов.

Электрон и положительная дырка, образующие экзитон, с течением времени или расходятся, причем на это требуется затрата некоторой энергии активации (тепловые толчки), или рекомбинируют с излучением или отдавая энергию в виде тепла (неактивное поглощение)^{10, 11, 44}. Этот последний случай соответствует затуханию «волны возбуждения».

Мотт подсчитывает вероятность того и другого процесса в зависимости от температуры; оказывается, что в первом случае вероятность резко падает с понижением температуры, во втором (рекомбинация с отдачей тепла) — падает с повышением температуры (подсчет для освобождения электрона при поглощении света в F -полосе будет приведен ниже).

Нас в дальнейшем будет интересовать только первый случай распада экзитона на свободный электрон и положительный остаток (атом галоида при собственном поглощении или ион металла при поглощении в F -полосе).

б) Образование атомарных центров

Самым существенным моментом в процессе образования F -центров является закрепление электрона в том или ином месте решетки.

Об энергии связи электрона внутри решетки можно сделать некоторые заключения на основании упомянутых выше опытов Молльво и Регенера по равновесной концентрации. По этим опытам концентрация атомарных F -центров $C_{крисст}$ всегда больше концентрации атомов в окружающем паре $C_{пар}$. Рассматривая формально этот процесс окрашивания как растворение металла в кристалле и

применяя закон действующих масс в виде, например, $\text{Na}_{\text{пар}} \rightleftharpoons \text{Na}^+_{\text{крист}}$, Поль ⁴⁶ получает из выражения

$$\frac{C_{\text{крист}}}{C_{\text{пар}}} = \alpha = \text{const} \cdot e^{-\frac{W}{kT}},$$

где W — «теплота растворения» (значения W порядка —0,25 eV для KBr, —0,1 eV для KCl и —0,21 eV для KI) ¹⁾. Эти числа, вместе с тем, характеризуют работу связи электрона в F -центре; она отрицательна, следовательно, атомарные центры в кристалле обладают меньшей потенциальной энергией, чем в свободном состоянии в паре. Причиной, вызывающей это уменьшение энергии, является окружение атомарного центра — связь с соседними ионами решетки.

Вопрос о стабилизации электронов в решетке сводится к вычислению тех условий, при которых электроны обладали бы минимумом потенциальной энергии, или, говоря языком квантовой механики, к определению наинизших возможных энергетических уровней для электронов, образующих F -центры.

В настоящий момент нет никаких количественных данных по этому вопросу; некоторые качественные соображения мы сейчас изложим. Рассмотрим самый общий случай, когда в кристалле имеются свободные (двигающиеся в полосе проводимости электроны) того или иного происхождения.

При закреплении электрон должен перейти на какой-либо уровень, лежащий в промежутке между зонами проводимости и основной. На последнюю внешние электроны перейти не могут, так как все ее уровни заняты. Уровней закрепления может быть целый ряд, соответственно ряду локальных возможностей для электрона закрепиться в том или ином месте решетки: уловителями электронов могут быть всякие неоднородности решетки, вызываемые, во-первых отсутствующими или же блуждающими ионами (по Шоттки или по Френкелю) (рис. 46), во-вторых, чужими ионами или вообще посторонними включениями и, наконец, просто трещинами или внутренними поверхностями.

Всякая теория закрепления электрона должна учитывать упомянутый выше факт экспоненциального увеличения концентрации красящих центров с температурой.

По этой причине, например, «адсорбционная» картина де-Бур ⁵ (изложенная им в его книге, гл. X) оставлена самим автором. Сейчас де-Бур ⁶ базируется на теории Шоттки, согласно которой электрон закрепляется около положительной дырки, возникающей вследствие отсутствия иона; действительно, как мы уже упоминали, число вакантных мест, обуславливающих ионную электропроводность кристалла, растет с повышением температуры по такому же закону.

¹⁾ Мотт ¹⁵ произвел подсчет величины W , пользуясь некоторым круговым процессом, и получил значения, по порядку близкие к приведенным выше.

Ко всем этим картинам, базирующимся на тех или иных нарушениях решетки, Гиппель^{25, 26} прибавляет еще одну, по которой потенциальная яма, в которую «сваливается» электрон, создается им самим при его движении по кристаллу вследствие рассеяния его энергии в решетке и неизбежно вытекающей отсюда перестройки

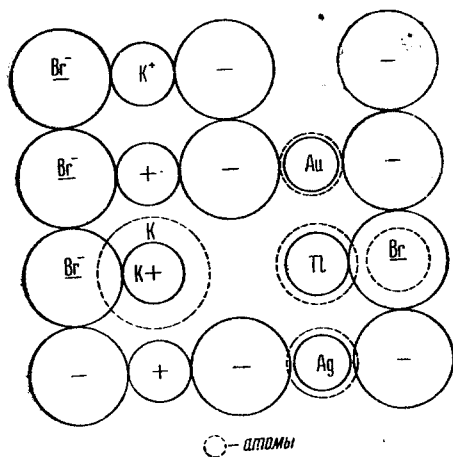


Рис. 46. Кристалл KBr [110] по Шоттки

решетки. Дело заключается во времени задержки электрона; если оно настолько велико, что ионы успеют перестроиться в новые положения равновесия, электрон окажется закрепленным. Все перечисленные картины закрепления а priori представляются возможными, их справедливость определяется энергией связи электрона («глубиной потенциальной ямы»).

Не будем предпринимать вопроса о том, в каком из перечисленных выше случаев электрон будет крепче всего закреплен (его уровень будет ниже всего); возможно, что, согласно последним представлениям де-Бура, наиболее глубокими потенциальными ямами будут упоминавшиеся выше участки около «дырок» на месте выбывших ионов. Несомненно, однако, что если число свободных электронов в кристалле будет по какой-либо причине превышать число возможных мест, электроны должны будут закрепляться там, где их связь будет слабее (потенциальный уровень выше). К этому вопросу мы еще вернемся ниже при рассмотрении механизма образования коллоидных частиц.

Самый процесс закрепления электрона Мотт⁴⁰ рассматривает, исходя из очерченных выше представлений об уровнях возбуждения, на одном конкретном примере упомянутой выше картины де-Бура — Шоттки. Точка, где отсутствует отрицательный ион, действует как положительная дырка, поле которой простирается за ее пределы и охватывает также шесть соседних ионов, на одном из которых и может осесть электрон, попавший в это поле.

До сих пор, рассматривая условия закрепления электрона, мы не делали различия между электронами, введенными извне (при аддитивном окрашивании), или полученными в результате фотохимического акта. Чтобы рассмотреть специфичность процесса закрепления электрона в этом последнем случае необходимо подробнее остановиться на схеме энергетических уровней в кристалле.

Первая попытка качественного построения схемы уровней в кристаллах щелочногалоидных солей на основе экспериментальных

данных принадлежит П. С. Тартаковскому; эта схема подробно описана им в его книге о фотопроводимости⁶⁷. Тартаковский основывался на теории Блоха—Вильсона и принимал во внимание лишь две зоны—основную и зону проводимости.

Мы попытались, взяв за основу схему Тартаковского и пользуясь подсчетами Шотта (см. ниже), представить себе относительное расположение уровней, учитывая так же и уровни возбуждения; на рис. 47, дающем схему уровней для NaCl и AgCl, основная зона и зона проводимости обозначены буквами *O* и *П*, уровень возбуждения—буквой *B*; в левой части помечены *F*-уровни и соответствующие им уровни возбуждения центров *F*—*B_F*.

Пунктиром отмечены отдельные (локализованные в отдельных точках кристаллов)¹⁾ уровни электронов, находящиеся в неоднородностях, трещинах и т. п., т. е. точках, в которых работа их возбуждения меньше¹⁷. Мы уже говорили, что такого рода участки считаются ответственными за длинноволновый хвост полосы собственного поглощения, простирающегося далеко к красному концу спектра. (Это видно по

поглощению AgCl (рис. 2); для щелочногалогенидных солей Гильш и Поль²² показали фотоэлектрическим путем наличие *F*-центров даже при освещении кристаллов видимым светом).

При построении схемы уровней в реальном кристалле с этим фактом необходимо считаться.

Расстояние между *O* и *П* для NaCl принимаем по Мотту⁴² равным $h\nu$ «границы серии» (9,64 eV). Для определения положения уровня *B* нужно знать работу оптической (или термической) активации. Остановимся на этих подсчетах.

Согласно вышеизложенным воззрениям Мотта, работа оптической активации для собственного поглощения щелочногалогенидных солей дается непосредственно как разность энергий кванта в первом пике и на «границе серий»; для NaCl Мотт принимает это число равным $h\nu_{2p} - h\nu_1 = 9,64 - 7,8 = 1,84$ eV.

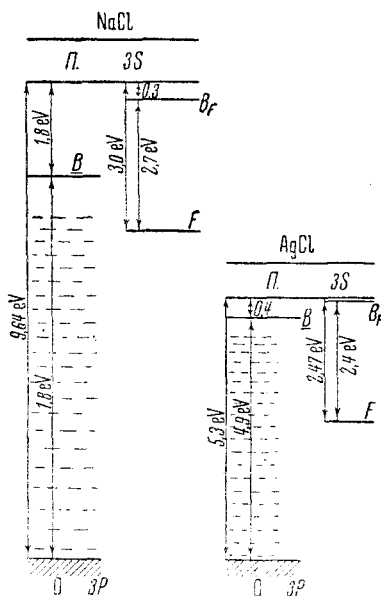


Рис. 47

¹⁾ *F*- и *B*-уровни также локализованы.

Для солей серебра, обладающих весьма размытой полосой поглощения, $h\nu$ первого пика для AgCl равно 4,88, но «границы серии» определить не удастся; тем не менее можно приблизительно определить работу активации на основании следующих соображений (Мотт³⁹): электрон и положительная дырка притягивают друг друга с силой $\frac{e^2}{k_0 r^2}$; если они находятся в стационарном состоянии главного числа n и высокого азимутального квантового числа, то можно написать выражение для энергии их разделения в виде водородоподобной формулы

$$W = \frac{m_0 e^4}{2\hbar^2 k_0^2 n^2},$$

где $m_0 = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$, а m_1 и m_2 — эффективные массы электрона и положительной дырки. Положим, что m_0 равна массе m свободного электрона, тогда

$$W = \frac{13,5}{n^2 k_0^2} \text{ eV.} \quad (*)$$

Из выражения (*) вытекает, что для галоидосеребряных солей величина W должна быть значительно меньше, чем для щелочногалоидных; так для AgCl $k_0 = \mu^2 = 4,8$, тогда как для NaCl $k_0 = 2,33$ (μ — показатель преломления); отсюда

$$\frac{W_{\text{AgCl}}}{W_{\text{NaCl}}} = \frac{2,33^2}{4,8^2} \approx \frac{1}{4,24}; \quad W_{\text{AgCl}} \sim 0,42 \text{ eV}^1).$$

Для работы диссоциации F -центра можно по Мотту (см. ниже) принять для NaCl число порядка 0,3 eV; $h\nu F$ -полосы для NaCl при 0° K равно 2,73 eV; поэтому F -уровень должен быть расположен ниже полосы проводимости на $\sim 3,0$ eV. Для AgCl, рассуждая, как выше, имеем $W_0 \sim 0,07$ eV; полагая, согласно Топорцу (см. выше), что F -полоса могла бы лежать при $\lambda \sim 520 \text{ м}\mu$ ($h\nu = 2,4$ eV), получаем, что F -уровень должен быть помещен ниже полосы проводимости на 2,47 eV.

Для того чтобы возбужденный светом электрон мог закрепиться с образованием F -центра, он должен перейти на F -уровень. Этот процесс может быть осуществлен или непосредственно — мы видим, что F -уровень лежит ниже B -уровня, — или с «пересадкой», при которой электрон сначала под действием тепловых толчков перейдет в полосу проводимости и лишь затем свалится на F -уровень.

Возможно, что оба процесса происходят одновременно, однако образование стабильных F -центров первым процессом маловероятно.

Действительно, переход электрона с уровня возбуждения непосредственно на F -уровень означает, что когда волна возбуждения в своем движении по кристаллу дойдет до положительной дырки, образуемой, например, отсутствующим ионом, поле последней

¹⁾ Таким образом для AgCl расстояние между зонами основной и проводимости равно $4,88 \text{ eV} + 0,42 \text{ eV} \approx 5,3 \text{ eV}$.

окажется сильнее поля положительной дырки, вызываемой атомом галоида; электрон будет теперь обращаться около другого центра. Но атом галоида остается рядом, и будет способен в первый же благоприятный момент (тепловые толчки) опять перетянуть к себе электрон. Следовало бы ожидать поэтому, что с повышением температуры число F -центров будет становиться все меньше и меньше. Опыт дает, однако, другую картину.

При втором процессе (когда электрон попадает на F -уровень через полосу проводимости) это возражение отпадает, так как электрон и атом галоида оказываются локально разделенными; электрон в этом случае ничем не отличается от электронов, введенных извне при аддитивном окрашивании. Необходимым следствием этой картины являются: 1) наличие фототока, 2) температурная зависимость.

Действительно, Тартаковский⁶⁷ и его сотрудники (Поддубный) наблюдали при воздействии ультрафиолетовых лучей фототок, правда, гораздо более слабый, чем можно было ожидать.

Второе следствие находит твердое экспериментальное подтверждение в упомянутых выше фактах — зависимости квантового выхода от температуры и наличии состояния насыщения. Действительно, множитель $b \sim 0,1$ eV в полумпирическом выражении $\eta = a \cdot e^{-\frac{b}{kT}}$ есть, очевидно, не что иное, как энергия термической активации.

Мотт⁴¹ делает попытку подсчитать ход величины η в зависимости от температуры на основании теоретических представлений о вероятности того или другого этапа фотохимического акта.

Обозначим через A вероятность рекомбинации экзитона за время dt ; тогда $\frac{1}{A}$ есть средняя продолжительность жизни экзитона.

Пусть далее $B dt$ будет вероятность того, что партнеры разойдутся¹⁾; тогда вероятность этого процесса на поглощенный квант будет равна

$$\eta = \frac{B}{A+B} = \frac{1}{1 + \frac{A}{B}}.$$

Мотт принимает, что A и B зависят от температуры, а именно:

$$A = a + a^1 e^{-\frac{E}{kT}},$$

$$B = b + e^{-\frac{W}{kT}}.$$

Все опыты относятся к интервалу температур, достаточно далеких

¹⁾ Мотт имеет в виду конкретный случай — диффузию атомов водорода из кристалла.

от температуры абсолютного нуля. В выражении A главное значение имеет второй член, поэтому имеем

$$\tau_i = \frac{1}{1 + \frac{a'}{b} \frac{W - E}{e^{-kT}}},$$

где $W - E$, очевидно, есть работа термической активации W_m . Можно заранее сказать, что эта величина W_m будет меньше, чем работа оптической активации W_0 ; это вытекает непосредственно из принципа Франка — Кондона: по этому принципу процесс оптической диссоциации происходит настолько быстро, что ионы не успевают переместиться в новые положения равновесия. Напротив, при термической диссоциации перестройка решетки заметно сказывается, уменьшая работу диссоциации.

Это следует также и из выражения $W = \frac{13,5}{n^2 k^2}$ (стр. 200), так как соответствующие термической активации значения статической диэлектрической постоянной k значительно больше значения $k_0 = \mu^2$. Так, для NaCl $k_0 = 2,33$, $k = 5,3$, следовательно¹⁾

$$\frac{W_0}{W_m} = \frac{5,3}{2,33} = 4,1.$$

Для AgCl

$$\frac{W_0}{W_m} = \frac{11}{4,8} = 5,3.$$

Отсюда получаем для NaCl $W_m = \frac{1,8 \text{ eV}}{4,1} \sim 0,44 \text{ eV}^1)$.

$$\text{AgCl } W_m = \frac{0,42}{5,3} \sim 0,08 \text{ eV}.$$

Мы попытались проследить судьбу электрона иона галоида при действии света; начальным моментом является появление экзитона, с последующей рекомбинацией или распадом. Количественно процесс фотохимического окрашивания регулируется соотношением между числом электронов, освобожденных при распаде экзитона, и числом электронов, закрепленных в F -центрах. Если эти числа равны, на каждый поглощенный квант приходится один F -центр. Опыт показывает, что к таким условиям мы приближаемся лишь при температурах выше 20° ($\tau_i = 80\%$), и притом лишь в первые

¹⁾ При сравнении величин W экспериментальной ($\sim 0,1 \text{ eV}$) и вычисленной ($\sim 0,5 \text{ eV}$) следует учитывать то обстоятельство, что они соответствуют различным фотохимическим актам; опыт, как указано, относится к поглощению в U -центрах (ионы водорода), а теоретические подсчеты Мотта — к собственному поглощению (ионы галоида).

моменты освещения. Нарушение равенства между числом поглощенных квант и числом выделившихся центров может быть обусловлено двумя причинами: 1) увеличением вероятности рекомбинации и уменьшением вероятности распада экзитона — об этом мы только что говорили, и 2) недостатком точек закрепления (т. е. F -уровней) по сравнению с числом уже свободных электронов, которые, таким образом, должны возвращаться в исходное положение (основной уровень). Действительно, как мы уже говорили, число F -центров определяется числом свободных мест; по подсчетам Поля концентрация F -центров при аддитивном окрашивании при $t = 20^\circ \text{C}$ (если бы такой процесс мог иметь место) была бы того же порядка (10^{15}), какой обычно наблюдается при фотохимическом окрашивании. Так может быть объяснено состояние насыщения.

в) Разрушение атомарных центров

Мы уже видели, что атомарные центры, вообще говоря, весьма нестабильны и легко диссоциируют на свободный электрон и ион металла; свободные электроны вызывают появление электронной проводимости. Диссоциация может быть термической и оптической; в последнем случае мы имеем дело с фотопроводимостью.

По Мотту и в этом случае поглощение света соответствует только возбуждению электрона; полное освобождение вызывается тепловыми точками.

Необходимым следствием такой картины является температурная зависимость фототока от температуры; этот факт действительно имеет место (см. выше). Полагая, что резкое спадение кривой $\eta \frac{\omega}{\varphi}$ (рис. 29) вызывается уменьшением не сдвига, а квантового выхода ¹⁾, Мотт ¹⁵ делает попытку найти эту зависимость теоретически. Приводим вкратце его рассуждения. Под действием кванта света из области F -полосы электрон переходит в возбужденное состояние: для перехода его в полосу проводимости требуется некоторая добавочная энергия (энергия активации), которую мы обозначим через ϵ_m . Вероятность $p dt$, что этот процесс произойдет за время dt , можно представить так:

$$p dt = \nu e^{-\frac{\epsilon_m}{kT}}, \text{ где } \nu \sim 5 \cdot 10^{12} \text{ сек.}^{-1}$$

(порядка частоты собственных колебаний решетки в инфракрасной области). Если $A dt$ есть вероятность того, что за время dt воз-

¹⁾ Это утверждение является несколько произвольным, так как мы имеем лишь одно уравнение, связывающее силу тока и количество поглощенной энергии света; поэтому по-отдельности определить значения η и $\frac{\omega}{\varphi}$ мы не можем. Другие опыты по определению температурной зависимости η при образовании P - и F -центров также дают резкий спад η при понижении температуры, поэтому есть основание полагать, что и здесь главным фактором является квантовый выход, тогда как сдвиг от температуры почти не зависит.

бужденный электрон вернется в нормальное состояние, то вероятность, что этот электрон будет свободен, равна

$$\frac{P}{P+A} = \frac{1}{1 + \left(\frac{A}{v}\right) e^{-\frac{\epsilon}{kT}}}. \quad (*)$$

Мотт полагает, что этот множитель дает квантовый выход η и что $p = \eta^w$, где w — сдвиг электрона в единичном поле, причем при температурах выше -150°C $\eta = 1$, так что участок кривой в этой области дает изменение w . Экстраполируя кривую до низких температур и умножая полученные значения на множитель (*), Мотт получил кривую (сплошная кривая рис. 48), имеющую такой же характер, что и экспериментальные кривые.

Сравнение теоретической кривой с экспериментальной для NaCl позволяет Мотту дать порядок величины работы активации ϵ_m : для совпадения кривых нужно принять $\frac{\epsilon}{k}$ в выражении (*) равным 860° ,

т. е. $\epsilon_m = 0,075 \text{ eV}$, а $\frac{A}{v} = 0,0033$. Это дает для $\frac{1}{A}$, т. е. для среднего времени пребывания в возбужденном состоянии, $\sim 0,7 \cdot 10^{-10}$ сек.

Отсюда легко подсчитать полную энергию удаления электрона из F -центра (в полосу проводимости) оптическим путем: она, очевидно, складывается из энергии кванта, вызывающего возбуждение и энергии $\epsilon_0 = \epsilon_m \frac{R^2}{k_0^2}$.

Для NaCl мы имеем следующие значения: энергия в максимуме F -полосы при 0°K (наблюд.) $2,73 \text{ eV}$; энергия перевода электрона из возбужденного в свободное состояние $\epsilon_0 = 0,30 \text{ eV}^1$;

полная энергия $R_0 = 3,03 \text{ eV}$.

Что касается работы термической диссоциации F -центров, то она, как указывалось, должна быть меньше, чем в случае оптической диссоциации.

При подсчетах величины термической диссоциации Мотт¹⁵ основывается на данных подвижности F -центров Поля и его сотрудников. Как мы уже отмечали, подвижность

$$V = V_0 e^{-\frac{U}{kT}}, \text{ где } U \leq 1 \text{ eV}.$$

Подвижность пропорциональна концентрации электронов n в полосе проводимости в любой момент, так что

$$n = n_0 e^{-\frac{U}{kT}}, \quad (**)$$

¹⁾ Мотт подставляет здесь $\epsilon_m = 0,07 \text{ eV}$, что явно противоречит всем его предыдущим рассуждениям.

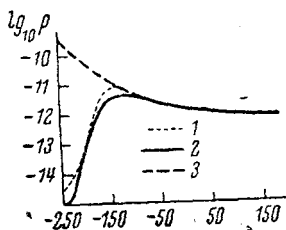


Рис. 48

где n_0 — величина постоянная. Мотт подсчитывает это значение теоретически: число электронов, попадающих в полосу проводимости в единицу времени, будет пропорционально $e^{-\frac{R_m}{kT}}$, где R_m ¹⁾ есть искомая энергия термического перевода электрона в полосу проводимости. Число электронов, покидающих полосу проводимости (восстанавливающихся с ионами), пропорционально произведению n на число вакантных мест в решетке; это последнее складывается из n (число распавшихся F -центров) и N , где N — число вакантных мест в решетке, находящейся в термическом равновесии, независимо от наличия F -центров. По подсчетам Мотта и Литтлтона⁴³, N оказывается порядка $10^{22} \cdot e^{-\frac{1}{2} \frac{E}{kT}}$, где $E = W_0 + \frac{1}{2} W_0 - W_1$ (работы удаления отрицательного и положительного ионов и энергия решетки W_1). Для NaCl $\frac{1}{2} E \sim 0,95$ eV. Так как здесь $U = 0,94$ eV, а n_0 порядка числа F -центров в единице объема (10^{14}), то $N \gg n$, и мы получаем, что число электронов, покидающих полосу проводимости в единицу времени, пропорционально

$$ne^{-\frac{1}{2} \frac{E}{kT}}.$$

Приравняв число электронов, входящих и выходящих из полосы проводимости, получаем

$$e^{-\frac{R_m}{kT}} = \text{const } ne^{-\frac{E}{2kT}}$$

или

$$n = \text{const } e^{\frac{(R_m - \frac{1}{2} E)}{kT}}.$$

Сравнивая с (**), получаем

$$R_m = U + \frac{1}{2} E.$$

Некоторые значения R_m в электрон-вольтах приведены в табл. 8.

Таблица 8

	NaCl	KCl	KBr
U наблюд.	0,94	1,00	0,84
$\frac{1}{2} E$ вычисл. (см. ⁴³)	0,95	0,95	0,94
$R_m =$	1,89	1,95	1,78

¹⁾ Величина R_m в обозначениях Мотта соответствует W .

Как мы видим, R_m значительно меньше, чем R_0 для оптической диссоциации.

Освобожденные электроны должны в конце концов из полосы проводимости перейти на один из более низких уровней — закрепиться в кристалле. В фотохимически окрашенных кристаллах наиболее вероятным является переход на основной уровень, откуда электроны были сорваны при фотохимическом акте, т. е., иначе говоря, возвращение к атомам галоида (или водорода); каждый такой акт воссоединения проявляется, очевидно, как выпадение одного F -центра и сопровождается свечением. О другой возможности мы скажем ниже.

В аддитивно окрашенных кристаллах основная полоса занята; поэтому здесь обесцвечивание наступит только тогда, когда электрон путем диффузии (оставаясь в полосе проводимости) дойдет до поверхности кристалла. При процессе диффузии мы непосредственно видим перемещение фронта красящих центров по кристаллу, поэтому диффузия, очевидно, состоит в поочередном закреплении электрона в F -центре и его освобождении при термической диссоциации. Действительно, скорость диффузии, как мы указывали выше, сильно зависит от температуры.

Величинами, характеризующими перемещение F -центров в решетке, являются а) скорость термической диффузии, б) подвижность V электронов в электрическом поле и в) «сдвиг» электронов ω при фотоэффекте. Разница между процессами б) и в) лишь та, что в первом из них электроны освобождаются термически, а во втором — оптически. Очевидно, сравнивать с V можно лишь величины вторичного сдвига.

Мы видели, что обе величины зависят от ряда обстоятельств. Оставляя пока в стороне температурную зависимость, отметим, что ω уменьшается (в ~ 100 раз) при наличии коллоидальных частиц (рис. 42) и при увеличении концентрации красящих центров; по этой же причине уменьшается и подвижность электронов.

Особенно следует отметить влияние чужих ионов или примесей. Так, по Гехту¹⁸, ω в AgCl сильно уменьшается при прибавлении всего 0,05% AgCl .

Опыты Топорца указывают на то, что имеющиеся в кристалле ионы серебра отвлекают на себя часть электронов от F -центров.

С вопросом о подвижности или величине сдвига тесно связан вопрос о времени задержки электрона у того или другого иона, т. е. вопрос об устойчивости F -центров. Некоторые данные можно получить, изучая скорость красящих центров (электронов) в кристаллах как в электрическом поле, так и без него (термическая диссоциация). Как мы указывали выше, эта скорость может быть представлена выражением $V = V_0 e^{-\frac{U}{kT}}$, где $U \sim 1$ эВ, V_0 — предельная скорость, соответствующая, очевидно, тому случаю, когда электрон практически уже не закрепляется у промежуточных ионов (находится в полосе проводимости); она — порядка скорости электронов

в металлах. Время задержки подчиняется закону Больцмана (Смакула⁶⁴). Этот факт может быть истолкован следующим образом^{3, 26}: электрон свободно перемещается на расстояние среднего сдвига w за время t_1 и задерживается в решетке на время t_2 .

Тогда средняя скорость F -центра в направлении поля $C = \frac{w}{t_1 + t_2}$. Время задержки t_2 равно бесконечности при абсолютном нуле и будет сравнимо с периодом собственных тепловых колебаний решетки τ , если вся энергия активации U будет черпаться из колебательной энергии решетки. Между этими крайними случаями бу-

дет иметь место распределение по закону Больцмана $\tau = \tau_0 e^{\frac{U}{kT}}$, где $\tau_0 = \frac{1}{\nu_{mc}}$ (ν_{mc} — частота колебания). Если w не очень велико, что имеет место для щелочногалоидных солей, $t_1 \ll t_2$ и

$$C = w \cdot \nu_{mc} e^{-\frac{U}{kT}},$$

чем меньше возможная величина сдвига, т. е. чем больше время задержки, тем устойчивее F -центры, и наоборот. Так, в AgCl (по Лефельду) при -170° w — порядка $4 \cdot 10^{-4}$ см/V/см, тогда как для щелочногалоидных солей (табл. 6) мы имеем для вторичного сдвига при фотохимическом окрашивании числа порядка $5 \cdot 10^{-8}$ см/V/см; отсюда следует, что в солях серебра F -центры должны быть крайне неустойчивыми.

г) Образование коллоидных частиц

Как уже упоминалось, рассмотрение ультрамикроскопических снимков как для щелочногалоидных, так и для галоидосеребряных солей (рис. 33, 34, 37) показывает, что коллоидные частички выделяются не по законам случая, но что в решетке существуют такие области, где они выделяются густо, и, напротив, такие, где они не выделяются совсем; здесь, как и в случае жидких растворов, очевидно, необходимо предположить наличие некоторых центров конденсации.

Остановимся сначала на механизме конденсации металла вокруг этих центров. Конденсация такого типа, какая имеет место, например, при образовании коллоидных частиц в жидкой и газообразной среде, т. е. непосредственный перенос атомов металла, здесь представляется на первый взгляд мало вероятной.

Действительно, мы уже упоминали, что при освещении кристаллов AgCl или AgBr выделяются — и притом с чрезвычайной быстротой — частички серебра диаметром до 100 $m\mu$, насчитывающие, следовательно, до 15 млн. атомов. В щелочногалоидных солях наибольшая концентрация атомарных центров при фотохимическом окрашивании — порядка 10^{-5} ; если мы примем это значение и для галоидосеребряных солей, то мы получим, что $15 \cdot 10^6$ атомов должны стянуться к одному центру с объема радиусом около $2,5 \cdot 10^3$ — на этой длине уместается до $5 \cdot 10^3$ элементарных ячеек.

При рассмотрении этого процесса, мы, во-первых, должны вспомнить факт термической диффузии атомарных центров — мы видели, что это явление было связано с перескоками электронов, с электронной проводимостью; можно представить себе, что и здесь мы имеем дело с такой же диффузией, направленной к отдельным точкам — центрам кристаллизации.

Как неоднократно упоминалось, необходимым условием термической диффузии электронов является наличие ¹⁾ проводимости, приводящей к выравниванию зарядов. Поэтому и образование коллоидных частиц также должно наблюдаться только при соблюдении этого условия.

Типичным примером такого рода являются галоидосеребряные соли — хорошие ионные проводники при комнатной температуре; при понижении температуры проводимость сильно падает; мы видели, что падает и светочувствительность фотопластинок.

Подобно солям серебра ведут себя фосфоры серебра (при большой концентрации); мы приводили выше (ч. I) точку зрения, согласно которой в фосфоре мы имеем островки галоидной соли, вкрапленной в основную решетку, с измененным периодом.

Щелочногалоидные соли при обычной температуре обладают весьма малой ионной проводимостью, приобретая таковую лишь при температуре 400—500°; вместе с тем в них при обычных температурах не наблюдается образования коллоидных частиц ни при действии ультрафиолетовых лучей, ни при действии лучей видимых (из области *F*-полосы). Исключение составляет только LiF¹⁾; следует впрочем отметить, что его электропроводность ~ в 100 раз больше, чем у солей калия. Можно, однако, наблюдать это явление в деформированных кристаллах при действии видимого света на *F*-центры, т. е. при их оптической диссоциации. И здесь мы должны отметить, что ухудшение качества кристалла сопровождается увеличением его ионной проводимости.

Так как механизм ионной проводимости в щелочногалоидных и галоидосеребряных солях различен — в первых перемещаются ионы галоида, а во вторых — ионы металла, — то, очевидно, и механизм выравнивания зарядов также должен быть различен.

Герни и Мотт, рассматривая образование коллоидных частиц серебра при фотолизе кристалликов галоидосеребряной соли, считают, что электроны, возникшие в кристалле при действии света,

¹⁾ Есть основания полагать, однако, что эта разница в поведении LiF и прочих солей только количественная: действительно, как указывает Шнейдер⁵⁶, LiF приобретает заметную коллоидную окраску только после 35-часового облучения светом водородной лампы; возможно, что и другие соли при таких же условиях также вели бы себя подобным же образом. Самое же главное количественное отличие вызвано оптическими свойствами коллоидального лития; как указывалось выше, интенсивность поглощения здесь должна быть в несколько раз больше, чем для системы Na — NaCl, почему и самые слабые следы коллоидных частиц уже будут заметны.

скопляются на центре кристаллизации и притягивают к себе ионы серебра, находящиеся в межузлиях решетки (по Френкелю).

В щелочногалогидных солях мы должны, очевидно, допустить возможность ухода ионов галогена из точек скопления электронов.

В обоих этих случаях, как бы различны они ни были, общим является то представление, что перемещаются в кристалле не нейтральные атомы как таковые, а электроны и ионы. Есть, однако, наряду с этим ряд других фактов, не укладывающихся в нашу схему. Это — образование коллоидных частиц серебра при нагревании фосфора малой концентрации, содержащего только атомарные центры (опыты Брейдо). Как мы говорили, эти атомарные центры Ag в поле не перемещаются, т. е. не диссоциируют. Таким образом здесь надо допустить возможность миграции этих атомарных центров как таковых и их слипание с образованием коллоидных частиц.

По аналогии мы можем допустить существование такого же процесса и при нагревании чистых щелочногалогидных кристаллов, содержащих центры щелочного металла, хотя в этом случае может иметь место и диссоциация их.

Рассмотрим теперь вопрос о центрах конденсации, ограничиваясь случаем диффузии диссоциированных F -центров, т. е. электронов. Очевидно, как и при образовании F -центров, мы должны иметь дело с достаточно низкими уровнями энергии.

Герни и Мотт¹⁴ принимают, что такими центрами конденсации могут являться частички Ag и Ag_2S ; уровень, соответствующий такой частичке (Ферми-уровень металла), лежит значительно ниже зоны проводимости соли. Экспериментальные факты, касающиеся величины «сдвига» электрона ω при фотоэффекте, действительно подтверждают то обстоятельство, что коллоидные частички могут служить ловцами электронов.

Эта картина основывается, однако, на предположении, заведомо не выполняемом в ряде случаев: если можно допустить наличие металлических зерен (specks) в кристалликах эмульсии и, может быть, даже в изолированных кристаллах галогидной соли, то их появление, например, в кристалле NaCl при его деформации кажется совершенно невероятным. Представление Герни и Мотта¹⁾ по существу

¹⁾ При оценке этой статьи следует иметь в виду, что она является хронологически первой из серии работ Мотта по вопросам фотохимии кристаллов; точки зрения, развиваемые в этих работах и положенные нами в основу излагаемой здесь картины, в работе Герни и Мотта намечаются только частично; ее выводы поэтому не могут считаться окончательными^{2a}.

Самым серьезным недостатком этой работы Герни и Мотта является, однако, то, что они рассматривают здесь процессы в солях серебра изолированно, тогда как, как пытался показать автор в данном обзоре, фотолиз солей серебра является лишь частным случаем всего многообразия явлений выделения металла в кристаллической решетке. Изучение вопроса о фотолизе может привести к ценным результатам лишь в случае параллельного исследования всех явлений как в галогидосеребряных, так и в щелочногалогидных солях; на этот путь Мотт и Герни уже стали, о чем свидетельствуют их многочисленные работы в течение 1938 г.

относится только ко второй фазе образования коллоидных частиц — их росту, быть может, за счет более мелких частиц (см. выше, опыты Мейклара), но оставляет совершенно без объяснения наиболее интересную и важную первую фазу процесса образования такой частицы, которая уже может считаться частицей металла.

Этот вопрос непосредственно связан с вопросом о F -центрах; вполне логично поэтому и здесь применить рассуждения Мотта по поводу механизма их образования. Так, Мотт⁴⁰ полагает, что затравками для F -центров являются пустые места, оставленные отсутствующими ионами галоида; поле такой положительной дырки охватывает и соседние ионы металла. Электрон, втягивающийся в это поле, может поэтому осесть на одном из этих ионов.

В нашем случае мы можем рассуждать подобным же образом, с той только разницей, что здесь будет речь идти не об одном, а о нескольких электронах, втягивающихся в одно поле и оседающих на соседних ионах.

Такую картину нетрудно себе представить, если учесть возможность образования двойных, тройных и т. д. пустых мест, с соответственно удвоенным и т. д. полем: действительно, по картинам Шоттки и Френкеля число отсутствующих ионов, ответственных за электропроводность, растет с температурой — так как температурный ход электропроводности обратим, то можно ожидать, что и число дырок уменьшается при понижении температуры. К сожалению, мы не имеем никаких указаний относительно механизма этого явления, за исключением замечания Френкеля, что пустые места могут при охлаждении кристалла слипаться и даже образовывать каверны. Это и будут положительные дырки с двойным, тройным и т. д. полем. Атомарные центры около них будут расположены рядом друг с другом. Так как радиус атома натрия $1,85 \text{ \AA}$ гораздо больше радиуса иона натрия $0,96 \text{ \AA}$ и даже иона хлора, то здесь может уже идти речь об обобществлении электронов, т. е. кладется начало кристаллической решетки металла. Как скажется такое расположение атомарных центров на энергетических уровнях электронов, т. е. на полосе поглощения? Следует ожидать, что поглощение двух рядом расположенных атомов будет несколько иным, чем поглощение тех же атомов, не влияющих друг на друга. Действительно, мы видели, что при известных обстоятельствах, при освещении кристалла светом, из области F -полосы наблюдается появление новой F' -полосы, которую следует приписать новым центрам. О свойствах этих центров может дать некоторые указания квантовый выход $F \rightarrow F'$ -перехода: как мы видели, предельное значение его равно 2.

Поль⁴⁶ истолковывает этот факт следующим образом. Каждый квант срывает только один электрон; таким образом выбывает один F -центр. Этот электрон присоединяется к иону, соседнему с одним из имеющихся в кристалле F -центров; каждый из них благодаря взаимному влиянию обладает теперь уже несколько измененным

спектром F'^1); таким образом мы имеем еще один выбывший F -центр и два новых F' -центра. Так объясняется квантовый выход, равный двум при этом процессе.

Про комплексы трех и более атомарных центров (F'' , F''' и т. д.) мы по оптическим наблюдениям пока ничего сказать не можем; как легко понять, влияние каждого последующего центра будет сказываться все меньше и меньше.

Уровень электрона в F' -центре, как видим, оказывается выше, чем в F -центре. То же будет иметь место и для F'' , F''' -центров и т. д.; но как только такая частица приобретет свойства металла, ее уровень сразу сделается ниже, и она уже явится центром нарастания частиц, перетягивая к себе электроны от F -центров.

Выше мы наметили на основании экспериментального материала три типа выделения коллоидных частиц: термическая коагуляция, «пересыщение» и, наконец, различные случаи фотохимических процессов. О термической коагуляции мы говорили несколькими строками выше. Не встречает также затруднений объяснение процесса образования коллоидных частиц при остывании кристалла, содержащего F -центры в предельной концентрации: при охлаждении уменьшается число возможных точек для закрепления F -центров (т. е. отсутствующих ионов галоида); получается пересыщение электронов, которые, очевидно, должны будут заполнять более высокие уровни (F' и т. д.), согласно только что описанной картине.

В фотохимическом процессе образования коллоидных частиц результаты опыта могут быть разделены в две группы явлений: а) коллоидные частицы появляются сразу и при действии света из области собственного поглощения — галодосеребряные соли, фосфоры, LiF; б) материалом для коллоидных частиц являются F -центры, при действии на них света из области полосы F -деформированные щелочногалогенидные соли.

Такое разделение является однако искусственным. Напротив, есть основания полагать, что во всех перечисленных примерах, когда коллоидные частицы, казалось бы, выделяют непосредственно при действии света из области собственного поглощения, первичным продуктом реакции все-таки являются F -центры. Так, в фосфорах и в LiF освещение производилось ультрафиолетовым неразложившимся светом; таким образом мы могли иметь наряду с образованием F -центров при действии ультрафиолетовых лучей также их коагуляцию при действии лучей из области F -полосы; действительно, измерение поглощения в этих случаях дает одновременно полосы поглощения и той и другой фазы. Что касается галодосеребряных солей, то, как неоднократно указывалось, здесь атомарной фазы экспериментально выделить пока еще не удалось; по подсчетам

¹) Нельзя утверждать, что упомянутые выше центры около двойных дырок будут тождественны с этими F' -центрами — окружающая решетка в обоих случаях обладает несколько различными свойствами. Может быть их можно отождествлять с F_1 -центрами Тартаковского⁶⁷, наблюдавшимися им в поверхностных слоях кристаллов.

Топорца F -полоса должна лежать около 520 $m\mu$ и, таким образом, может перекрываться с областью собственного поглощения, заходящей далеко в область видимых лучей.

Следовательно, и здесь весьма вероятно одновременное протекание двух процессов: образования F -центров и их коагуляции и притом под действием одних и тех же лучей.

Наконец, а priori можно допустить и третью возможность: одновременного образования как атомарных, так и коллоидальных центров; на это указывает наличие фототока при засветке галоидосеребряных кристаллов³².

При суждении о правильности вышеизложенных картин некоторую пользу может оказать рассмотрение возможных энергетических уровней электронов; мы имеем в виду электроны, появившиеся в первом случае в результате распада экзитона, а во втором — при распаде F -центров.

В первом случае к началу действия ультрафиолетового света в кристалле должны быть налицо уровни, лежащие ниже F -уровня (частицы металла?), так как иначе электроны будут сначала заполнять эти последние. Мы уже говорили о малой вероятности такого факта — во всяком случае в фосфорах и в NaCl .

То же соображение относится и к второму случаю; и действительно, обычно в щелочногалоидных солях (окрашенных фотохимически) при действии света из области F -полосы наблюдается обесцвечивание, т. е. переход электронов на самый низкий (основной) уровень; F' -центры с более высоким уровнем неустойчивы.

В деформированных кристаллах весь ход процесса ясен: электроны, срываемые светом с F -центров, не достигают основной полосы, а оседают где-то выше. Какие дополнительные условия, облегчающие этот процесс, создает деформация решетки, сказать пока трудно.

Затруднений, связанных с необходимостью принимать наличие уровней, лежащих ниже F -уровня, можно избежать, принимая третью возможность. Рассмотрим случаи галоидосеребряных солей и фосфоров серебра с большой концентрацией Ag (мы условились такие фосфоры считать частным случаем галоидосеребряных солей). Здесь, как мы говорили в начале статьи, есть некоторые основания ожидать перехода ионной связи в атомную, т. е. образования F -центров и, может быть, даже атомных пар (F') (см. соображения Топорца). Далее, как мы упоминали, термическая работа активации, необходимая для диссоциации экзитона и освобождения электрона, здесь весьма мала; поэтому можно ожидать, что число электронов в результате первичного фотохимического акта будет гораздо больше, чем число возможных для них при данной температуре точек закрепления; иными словами, мы будем иметь пересыщение электронов, которые, заполнив все F -уровни, будут занимать и вышележащие F' -уровни.

Эта точка зрения находит некоторое подтверждение в упомянутом выше наблюдении, согласно которому при низкой температуре

AgCl получает коллоидную окраску лишь в случае предварительной (слабой) засветки при комнатной температуре: при низких температурах уменьшается вероятность освобождения электронов при распадении экзито́на (соответственно увеличенной вероятности рекомбинации), уменьшается их концентрация, так что выделяются только *F*-центры, которые мы пока еще не умеем наблюдать (добавим, что Лефелдь³² наблюдая фототок в AgCl только при достаточно низких температурах). Если же в кристалле были коллоидные частицы от предыдущей засветки, дальнейшее нарастание (в духе картины Герни и Мотта) возможно и при низкой температуре.

Вернемся теперь к вопросу о перемещении электронов и ионов при нарастании коллоидной частицы. Рассматривая этот процесс как направленную термическую диффузию и имея в виду изложенные выше представления Мотта о закреплении электронов в *F*-центрах, вполне логично представить себе, что электроны, втянутые в поле затравки, будут оседать на ионах металла, непосредственно прилегающих к затравке — будь то атомные пары и т. д. или более крупные частицы, — постепенно их нейтрализуя. Частица будет, таким образом, нарастать за счет ионов металла в непосредственном ее окружении. Разумеется, при этом должно иметь место выравнивание зарядов; в щелочногалогенных солях это осуществляется путем ухода ионов галоида, а в галоидосеребряных — прихода ионов серебра (по Герни и Мотту); их движение, конечно, происходит с меньшей скоростью, чем движение электронов.

Герни и Мотт в уже цитированной статье дают другую картину, согласно которой электроны оседают непосредственно на затравке (частице Ag или Ag₂S), заряжая ее и образуя около нее электронное облако. Это облако притягивает к себе находящиеся в междоузлиях (по Френкелю) ионы металла, которые и налипают на затравку. Таким образом здесь нарастание частицы происходит исключительно за счет блуждающих в решетке и удаленных от затравки ионов металла. Здесь неясна судьба галоида; очевидно, растущая частица должна как-то вытеснять все соседние ионы, что весьма трудно себе представить.

Резюмируя, отметим, что основным представлением нарисованной нами картины является то, что коллоидные частицы образуются из диссоциированных *F*-центров, путем их термической диффузии; в этом — ее отличие от картины Герни и Мотта, которые пытаются обходиться без атомарной фазы. Логическая необходимость их наличия, хотя бы при низких температурах, ясна, впрочем, и этим авторам; они вводят понятие о некоторых метастабильных состояниях электрона (¹⁴, § 2), ничем по существу от *F*-центров не отличающихся. В последней работе Берга^{2а}, предпринятой с целью подтверждения теории Герни и Мотта, содержатся, напротив, указания против их основного представления: Берг считает, что при низких температурах электроны закрепляются не на уровнях затравок (specks), а на некоторых других уровнях (shallow traps), очень нестабильных; при повышении температуры происходит осво-

бождение электронов и, во-первых, их рекомбинация с «замороженными» в решетке ионами галоида, а во-вторых, оседание у затравок. Так объясняется как уменьшение чувствительности фотографических слоев с понижением температуры, так и некоторое конечное ее значение даже при температуре жидкого гелия (4° K): почернение пластинки в этом случае вызвано исключительно процессом, происходящим внутри кристалликов за время их нагревания до комнатной температуры.

Несколько слов о механизме распада или рассасывания коллоидных частиц. Наиболее естественным является предположение, что здесь, как и в случае обесцвечивания кристаллов с F -центрами, первичное действие света заключается в срывании электронов с красящих центров. В данном случае мы имели бы внешний фотоэффект с коллоидных частиц металла внутрь кристалла — действительно, мы уже упоминали выше об его наличии в кристаллах щелочногалоидных солей. Это представление находится, однако, еще в самой первой стадии разработки; ряд вопросов (например, о спектральном распределении эффекта Гершеля, с одной стороны, и фототока, с другой) нуждается в дальнейшем уточнении и разъяснении.

Фотоэффект и здесь является только первичным актом; за ним следует вторичный — распадение коллоидной частицы; об этом процессе мы имеем также еще очень мало данных, если не считать отмеченного выше наблюдения Поля на коллоидных частицах натрия в NaCl ¹⁾. Таким образом здесь, при распаде коллоидных частиц, мы сталкиваемся с тем же условием, которое является необходимым при их образовании, — возможностью перемещения ионов. Галоидосеребряные соли этому условию удовлетворяют, и в них действительно явления рассасывания коллоидных частиц при отсутствии света наблюдаются очень резко (явления Гершеля и Вейгерта), прекращаясь при низких температурах.

Во всех очерченных выше представлениях о механизме образования (и рассасывания) коллоидных частиц в кристаллической решетке в настоящее время еще очень много неясностей и внутренних противоречий, главным образом, из-за отсутствия достаточно полных экспериментальных данных; основной путь исследования в настоящее время уже вполне определился, и можно надеяться, что в самом ближайшем времени он приведет к конечным результатам.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Ардыбышев, Л. Милковская и М. Савостьянова, ДАН СССР, 4, 382, 1934.
 - 1а. А. Арсеньева, ДАН СССР, 4, 118, 1934.
2. W. Berg a. K. Mendelsson, Proc. Roy. Soc., A 168, 168, 1938.

¹⁾ При засветке кристалла в электрическом поле одновременно с фотопроводимостью имело место исчезновение коллоидных частиц у катода, однако лишь в том случае, если температура кристалла была настолько велика ($\sim 300^{\circ}$), что могло осуществляться перемещение ионов.

- 2a. W. Berg, Trans. Farad. Soc., 35, 445, 1939.
3. Д. И. Блохинцев, ЖЭТФ, 6, 1053, 1936.
4. Н. Бриллиантов и З. Моргенштерн, ЖЭТФ, 8, 401, 1938.
5. Ж. Де-Бур, Электронная эмиссия и адсорбция, ОНТИ, 1936.
6. De-Boer, Rec. Trav. chim. des Pays-Bas, 56, 301, 1937.
7. М. Дьяченко, ЖЭТФ, 8, 105, 1938.
8. Н. Феденев, ЖЭТФ, 8, 404, 1938.
9. J. Franck a. Teller, Journ. Chem. Phys., 6, 861, 1938.
10. J. Frankel P. Z. S. U., 5, 911, 1934.
11. J. Frankel, Phys. Rev., 37, 17, 1931; P. Z. S. U., 9, 158, 1936; ЖЭТФ, 6, 647, 1936.
12. G. Glaser u. W. Lehfeld, Gött. Nachr., 2, 91, 1936.
13. G. Glaser, Gött. Nachr., 3, 31, 1938.
14. R. W. Gurney a. N. F. Mott, Proc. Roy. Soc., A 164, 151, 1938, Успехи химии, 7, 1755, 1938.
15. R. W. Gurney a. N. F. Mott, Trans. Farad. Soc., 34, 506, 1938.
16. Л. В. Грошев, ДАН СССР, 4, 378, 1934; Phys. Z. Sov. Un., 7, 619, 1935.
17. Herzfeld, Z. physik. Chem., 105, 329, 1923.
18. K. Hecht, Z. Physik, 77, 234, 1932.
19. R. Hilsch, Z. Physik, 44, 421, 1927.
20. R. Hilsch, Physik. Z., 36, 735, 1935.
21. R. Hilsch u. R. Ottmer, Z. Physik, 39, 644, 1926.
22. R. Hilsch u. R. Pohl, Z. Physik, 68, 721, 1931.
23. R. Hilsch u. R. Pohl, Z. Physik, 78, 1933.
24. R. Hilsch u. R. Pohl, Gött. Nachr., 19, 209, 1935.
25. A. Hippel, Z. Physik, 93, 86, 1934; 101, 680, 1936.
26. A. Hippel, Journ. Appl. Phys., 8, 815, 1937.
27. A. Hippel, Phys. Rev., 54, 1096, 1938.
28. М. Кац, ЖЭТФ, 8, 100, 1938; Phys. Z. Sov. Un., 12, 373, 1937.
29. В. Кудрявцева, Z. Physik, 90, 489, 1934.
30. М. А. Левитская и А. М. Королев, ЖЭТФ, 7, 760, 1937.
31. W. Lehfeld, Z. Physik, 85, 717, 1933.
32. W. Lehfeld, Gött. Nachr., 1, 171, 1935.
33. Löhle, Gött. Nachr., 43, 271, 1933.
34. H. Liegmann u. E. Rexer, Naturwiss., 20, 501, 1932.
35. Л. Б. Милковская, Труды Пед. ин-та им. Герцена, 133, 1938.
36. E. Mollwo, Z. Physik, 85, 56, 1933.
37. E. Mollwo, Z. techn. Phys., 16, 346, 1935.
38. N. F. Mott, Proc. Phys. Soc., 50, 196, 1938.
39. N. F. Mott, Proc. Roy. Soc., A 167, 384, 1938.
40. N. F. Mott, Trans. Farad. Soc., 34, 822, 1938.
41. N. F. Mott, Trans. Farad. Soc., 34, 888, 1938.
42. N. F. Mott, Trans. Farad. Soc., 34, 500, 1938.
43. N. F. Mott a. N. J. Littleton, Trans. Farad. Soc., 34, 485, 1938.
44. R. Peierls, Ann. d. Phys., 13, 921, 1932.
45. М. Н. Подашевский и А. М. Полонский, ДАН СССР, 21, 15, 1938.
- 45a. V. P. Poddubny, Acta Physicochimica, 9, 703, 712, 717, 1938; см. также Phys. Ber., 20, 1728, 1738, 1939.
46. R. Pohl, Proc. Phys. Soc., 49 (extra part), 3, 1937; Physik. Z., 39, 36, 1938.
47. Е. М. Пономарева и Г. И. Егорова, ЖЭТФ, 8, 978, 1938.
48. К. Н. Погодаев, ЖЭТФ, 8, 992, 1938; 35, 73, 1939.
49. R. Pick, Ann. d. Phys., 31, 365, 1938.
50. E. Rexer, Z. Physik, 106, 70, 1937.
51. E. Rexer, Z. Physik, 86, 1933.
52. E. Rexer, Z. Physik, 76, 735, 1932.
53. H. Rögener, Ann. d. Phys., 29, 386, 1937.

54. М. Савостьянова, Известия ФМИ АН **111**, 169, 1930; Z. Physik, **64**, 262, 1930.
 55. М. Савостьянова, Comptes Rendus du IX Congrès intern. de Photogr. pure et appliquée, Paris, 1935, p. 44.
 56. E. G. Schneider, J. O. S. A., **27**, 72, 1937.
 57. G. Schaitberger, Gött. Nachr., **11**, 181, 1937.
 58. В. Зейт, Успехи физ. наук, **18**, 542, 1937.
 59. F. Seitz, Trans. Farad. Soc., **35**, 74, 1939.
 60. F. Seitz, Journ. chem. Phys., **6**, 150, 1938.
 61. F. Seitz a. R. P. Johnson, Journ. Appl. Phys., **8**, 84, 186, 246, 1937.
 62. J. C. Slater, Trans. Farad. Soc., **34**, 828, 1938.
 63. J. C. Slater a. W. Schockelely, Phys. Rev., **50**, 705, 1936.
 64. A. Smakula, Gött. Nachr., No 4, 1934.
 65. A. Smekal, Physik. Z., **33**, 204, 1932.
 66. A. Smekal, Handb. d. Experimentalphys., 24/2, 1933, p. 795.
 67. П. С. Тартаковский, Фотопроводимость, ГОНТИ.
 68. А. Топорец, ДАН, **4**, 25, 1935.
 69. А. Топорец, ДАН, **15**, 245, 1937.
 70. А. Топорец, Искусственные монокристаллы изд. АН СССР, 1939.
 71. А. Топорец, Диссертация, 1939.
 72. А. Топорец и М. Савостьянова, ДАН, **2**, 225, 1934.
 73. Wannier, Phys. Rev., **32**, 191, 1937.
 74. J. H. Webb a. E. H. Evans, J. O. S. A., **28**, 249, 1938.
 75. Wigner a. Seitz, Phys. Rev., **46**, 509, 1934.
 76. Юз, Успехи физ. наук, **17**, 55, 1937.
 77. С. Чердынцев, Журнал физич. химии, **7**, 265, 1936; Acta Physicochimica USSR, **3**, 1935; Comptes Rendus du IX Congrès intern. de Photogr. pure et appliquée, Paris, 1935.
 78. С. Чердынцев, Диссертация.
-