

цательном тлеющем свечении, кроме максимума, соответствующего медленным электронам (релаксировавшим), содержит второй максимум, обусловленный электронами с энергиями порядка катодного падения потенциала [2, 3]. Эти высокоэнергетические электроны вносят вклад в возбуждение. Функции возбуждения линий гелия, исследованных в настоящей работе, отличаются широким максимумом при повышенных энергиях электронов (100—110 эВ для $\lambda=501.6$ нм, 42—45 эВ для $\lambda=492.2$ нм и 44—46 эВ для $\lambda=667.8$ нм). Эти высокоэнергетические электроны рассеиваются на атомах на углы, близкие к нулю [4], т. е. движутся примерно по нормали к поверхности катода и, следовательно, могут вызвать выстраивание возбуждаемых ими атомов.

Таким образом, вытекающее из эксперимента утверждение об основной роли электронного удара в образовании выстраивания в разряде с полым катодом не противоречит известным представлениям о механизме разряда в полом катоде. Этот вид разряда не единственный, где электронный удар приводит к наблюдаемому выстраиванию. В 1965 г. Ломбарди [5] показал, что такой механизм имеет место в высокочастотном разряде.

Литература

- [1] Д. Жечев, М. Чайка. Опт. и спектр., 43, 590, 1977.
- [2] В. С. Бородин, Ю. М. Каган, Р. И. Лягущенко. ЖТФ, 36, 1198, 1966.
- [3] Ю. М. Каган, Р. И. Лягущенко, С. Н. Хворостовский. Опт. и спектр., 33, 3, 1972.
- [4] Н. Мотт, Г. Месси. Теория атомных столкновений. М., 1969.
- [5] M. Lombardi, J. C. Ребай-Реугола. Compt. rend. Acad. Sci., 261, 1485, 1965.

Поступило в Редакцию 2 января 1978 г.

УДК 535.34 : 546.57

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ СЕРЕБРА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧНЫХ ХЛОРИДОВ

И. С. Бобкова и Н. И. Иванова

В литературе давно обсуждается вопрос о сходстве активаторного поглощения щелочно-галогидных фосфоров с поглощением галогидных комплексов активирующих металлов в растворах. Мы предприняли сравнение спектров фосфоров и растворов в связи с исследованием люминесценции активированных серебром щелочных хлоридов и комплексных соединений, образующихся в системах $RbCl-AgCl$ и $CsCl-AgCl$ [1].

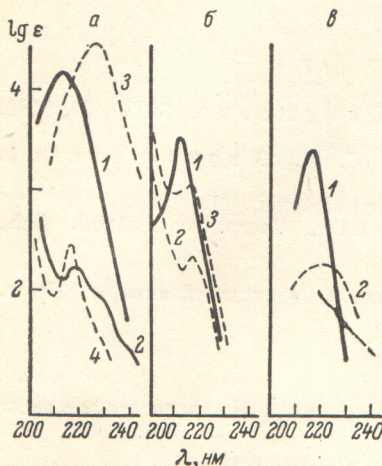
Спектры поглощения $AgCl$ в водных растворах щелочных хлоридов изучались в работах [2-4]. Литературные данные (см. таблицу), не позволяют провести детальное сравнение с фосфорами, поскольку положение и число полос поглощения хлористого серебра в растворах для одного и того же хлорида у разных авторов различно; поглощение $AgCl$ в растворах $RbCl$ и $CsCl$ не исследовалось вообще.

Система $MeCl-AgCl$	Положение максимумов полос поглощения в растворах щелочных хлоридов (нм)				По данным работ
$LiCl$		215.5		225	[3]
$NaCl$	{	216.2	219	235	[]
KCl		215.6			[4]
	{	216		234	[]
$LiCl$	212	216	219	{	Настоящая работа
$NaCl$	214.5	216	219		
KCl	212	215.5	219		
$RbCl$	213	216	219		
$CsCl$	213	216	219		
				228	235
				228	235

Мы измерили спектры поглощения $AgCl$ в водных растворах всех щелочных хлоридов. Концентрация хлористого серебра в разбавленных растворах щелочных хлоридов ($0.4 \div 0.7$ моль/л) составляла 10^{-4} моль/л, а в концентрированных растворах ($4 \div 7$ моль/л) варьировалась в пределах $10^{-2} \div 10^{-4}$ моль/л. Спектры поглощения

измерялись относительно чистых растворов соответствующих солей с той же концентрацией ионов хлора, что и в растворах с серебром. Положения максимумов в полученных нами спектрах поглощения помещены в нижней части таблицы. Сопоставление данных, приведенных в таблице, позволяет предположить, что AgCl во всех растворах щелочных хлоридов имеет одни и те же полосы поглощения в области $212\div 235$ нм.

Мы не обнаружили изменений спектров поглощения растворов в зависимости от концентрации серебра. Изменение концентрации ионов хлора, наоборот, оказывает сильное влияние на спектры поглощения. С уменьшением концентрации ионов хлора (при разбавлении концентрированных растворов щелочных хлоридов с серебром водой) резко ослабляется полоса поглощения вблизи $212\div 213$ нм и более четко выявляются длинноволновые полосы 216 и 219 нм, присутствие которых в спектрах концентрированных растворов можно предполагать по слабо выраженной структуре полос. В качестве примера приводим спектры поглощения хлористого серебра в водных растворах RbCl и CsCl (см. рисунок, а). Максимумы 216 и 219 нм наблюдаются



Спектры поглощения хлористого серебра в различных растворителях.

а — в растворах RbCl и CsCl : 1 — концентрированный раствор RbCl , 2 — разбавленный раствор RbCl , 3 — раствор RbCl после обработки хлором, 4 — разбавленный раствор CsCl ; б — в водных растворах HCl с концентрацией ионов хлора: 1 — 4M , 2 — 1M , 3 — 0.1M ; в: 1 — в этаноле, 2 — в ацетоне.

Результаты наших измерений спектров поглощения AgCl в водных растворах HCl , ацетона и этанола представлены на рисунке, б и в. В поглощении AgCl в 50% -м растворе этанола ($C_{\text{Cl}} = 2\text{M}$) наблюдается узкая полоса с максимумом около 216 нм. Полоса поглощения AgCl в 82% -м растворе ацетона расположена в области $216\div 220$ нм. Более точно определить положение максимума не удалось из-за сильного подъема поглощения самого растворителя в этой области спектра. В поглощении AgCl в водных растворах HCl по мере роста концентрации ионов хлора наблюдаются последовательно полосы поглощения 219 , 216 , 212 нм в интервалах концентрации хлора, в которых существуют комплексы одного определенного состава.

На основании наших исследований поглощений хлористого серебра в различных растворителях можно предположительно отнести полосы 216 и 219 нм к комплексам AgCl_3^- и AgCl_2^- соответственно, а более коротковолновое поглощение (около 212 нм) сопоставить ионам AgCl_3^- .

Полосы поглощения хлористого серебра в растворах хлоридов, расположенные при 228 и $232\div 235$ нм, близки по положению к полосам поглощения трихлоридного иона Cl_3^- в растворах [8] и к полосам поглощения V_2 -центров в кристаллах щелочных хлоридов [9]. Поглощение в области $228\div 235$ нм, согласно нашим наблюдениям, резко усиливается после обработки раствора $\text{RbCl}-\text{AgCl}$ молекулярным хлором (см. рисунок, а, кривая 3). На основании вышесказанного можно предполагать, что полосы $228\div 235$ нм принадлежат ассоциатам серебра с трихлоридным ионом или с молекулярным хлором. Нам удалось наблюдать заметное поглощение в этой области только

у разбавленных растворов всех щелочных хлоридов. Положение максимума поглощения в насыщенных растворах у разных хлоридов несколько различно. Обычно этот максимум расположен при $212\div 213$ нм; в растворе NaCl — при 214.5 нм. При разбавлении растворов $\text{RbCl}-\text{AgCl}$ и $\text{CsCl}-\text{AgCl}$ водой, помимо полос 216 и 219 нм, появляются еще более длинноволновые полосы около 228 и $232\div 235$ нм.¹

Известно [5, 6], что в растворах щелочных хлоридов с серебром при концентрациях Cl^- выше 10^{-2} моль/л, образуются комплексные ионы AgCl_2^- , AgCl_3^- , AgCl_4^- . С ростом концентрации ионов хлора увеличивается число высококоординированных комплексов. Можно предполагать, что наблюдаемый нами сдвиг поглощения при разбавлении растворов связан с изменением координационного числа поглощающих комплексов. Но поскольку при любых концентрациях ионов хлора в водных растворах щелочных хлоридов с серебром сосуществуют различные галогидные комплексы серебра, мы обратились также к исследованию поглощения хлористого серебра в других растворителях.

Согласно физико-химическим данным при растворении AgCl в водных растворах, в определенных интервалах концентрации ионов хлора присутствуют комплексные ионы преимущественно одного состава. В водных растворах HCl с ростом концентрации ионов хлора наблюдается следующий переход комплексов от одного состава к другому $\text{AgCl}_2^- \rightarrow \text{AgCl}_3^- \rightarrow \text{AgCl}_4^-$. При растворении AgCl в этаноле и в ацетоне образуются комплексы состава AgCl_3^- и AgCl_2^- соответственно [7].

¹ Кроме того, у разбавленных по хлору растворов наблюдался рост поглощения вблизи 200 нм (см. рисунок, а, кривые 2, 4). Для обсуждения этого эффекта необходимы дополнительные исследования, так как из-за сильного поглощения ионов хлора в области 200 нм велики ошибки измерений.

у растворов $\text{RbCl}-\text{AgCl}$ и $\text{CsCl}-\text{AgCl}$. Возможно, это связано с ростом устойчивости полигалогенидов при переходе к более тяжелым катионам.

В работах [3, 10] была обнаружена еще более длинноволновая полоса поглощения с максимумом 245 нм. Вацек [10] наблюдал полосу 245 нм в поглощении AgCl в концентрированных растворах HCl и NH_4OH и сопоставляет ее с экситонной полосой 244 нм кристалла AgCl . Белый и сотрудники [3] приписывают полосу 245 нм (и слабые полосы в области 250–350 нм) у замороженных водных растворов $\text{LiCl}-\text{AgCl}$ переходу $4d^{10}-4d^95s$ в ионе Ag^+ . В исследованных нами растворах эта полоса отсутствовала.

В спектрах поглощения активированных серебром щелочных хлоридов наблюдаются полосы, почти точно совпадающие по положению с полосами галоидных комплексов серебра в водных растворах [11]. В ряду фосфоров $\text{LiCl}-\text{Ag}$, $\text{NaCl}-\text{Ag}$, $\text{KCl}-\text{Ag}$, $\text{RbCl}-\text{Ag}$ число полос поглощения в области 210–240 нм изменяется немонотонно. Наибольшее количество полос имеет $\text{KCl}-\text{Ag}$. Интересно, что в спектрах поглощения и возбуждения люминесценции основных центров этого фосфора уже при малых концентрациях серебра присутствуют все полосы, найденные у растворов (в том числе и полоса 245 нм).

Более подробное сопоставление спектров фосфоров и растворов будет сделано в последующей публикации.

Литература

- [1] И. С. Бобкова, Н. И. Иванова. Опт. и спектр., 40, 933, 1094, 1976.
- [2] H. Fromherz, W. Menschick. Zs. phys. Chem., 3, 1, 1929.
- [3] М. У. Белый, Т. В. Зашивайло. УФЖ, 13, 1267, 1968.
- [4] Н. А. Паразян. Phys. Stat. Sol. (b), 59, K89, 1973.
- [5] К. Б. Яцмирский, В. П. Васильев. Константы нестойкости комплексных соединений. Изд. АН СССР, 1959.
- [6] А. Г. Демахин, И. Е. Зимаков, В. И. Синицын. Ж. неорг. хим., 29, 245, 1974.
- [7] J. Kratochvil, B. Tezak. Arhiv za Kemiju, 26, 243, 1954.
- [8] H. Fromherz, Kun-Hou-Li. Zs. phys. Chem. (A), 153, 321, 1931.
- [9] H. Hersh. Phys. Rev., 105, 1410, 1957.
- [10] K. Vasek. Czechosl. J. Phys., 15 (B), 696, 1965.
- [11] Н. И. Иванова, И. С. Бобкова. В сб.: Успехи фотоники, вып. 6, 143, Л., 1977.

Поступило в Редакцию 4 января 1978 г.

УДК 539.18+535.417

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ Nl ПО ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОЙ КАРТИНЕ ВНУТРИ СПЕКТРАЛЬНОГО ДУБЛЕТА

Г. А. Федотов

Для определения величины Nl , где N — концентрация атомов газа или пара, а l — длина столба поглощающих атомов, часто используются интерференционные методы [1], в частности метод крюков Рождественского. Рассмотрим случай, когда определение Nl по методу крюков невозможно, так как интерференционная картина в местах расположения крюков размыта вследствие пространственных или временных неоднородностей столба поглощающих атомов. Покажем, что существует возможность определения среднего значения Nl по разложенной в спектр интерференционной картине в отсутствие сформировавшихся крюков при условии, что атомы исследуемого вещества имеют две линии поглощения, оканчивающиеся на одном уровне. Пусть λ_1 и λ_2 ($\lambda_1 < \lambda_2$) — две соседние спектральные линии, оканчивающиеся на основном уровне. Зависимость показателя преломления вещества от длины волны представим упрощенной формулой Зельмейера

$$n(\lambda) - 1 = C\lambda_1^3 \cdot 2N \left[\frac{f_1}{\lambda - \lambda_1} + \frac{f_2}{\lambda - \lambda_2} \right], \quad (1)$$

где N — концентрация нормальных атомов, f_1 и f_2 — силы осцилляторов соответствующих переходов, $\lambda_{1,2} \approx \lambda_1 \approx \lambda_2$, $C \approx 2.2 \cdot 10^{-14}$ см. В интерферометре Рождественского изменение разности фаз интерферирующих пучков ψ с длиной волны равно

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} &= \frac{\partial \psi_1}{\partial \lambda} + \frac{\partial \psi_2}{\partial \lambda} = 2\pi \frac{dk}{d\lambda} + \frac{\partial}{\partial \lambda} \left[2\pi \frac{(n-1)l}{\lambda} \right] = \\ &= 2\pi \frac{dk}{d\lambda} - 2\pi B N l \left[\frac{f_1}{(\lambda - \lambda_1)^2} + \frac{f_2}{(\lambda - \lambda_2)^2} \right], \end{aligned} \quad (2)$$