

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ТРЕХМЕРНО УПОРЯДОЧЕННОЙ СИСТЕМЫ 12\AA ЧАСТИЦ

*В.Н.Богомолов, Э.Л.Луценко, В.П.Петрановский,
С.В.Холодkevич*

Исследованы спектры поглощения регулярной системы 12\AA частиц – кластеров Se в цеолитах NaX и NaA. Полученные спектральные кривые соответствуют спектрам поглощения кристаллов в области межзонных переходов. В зависимости от типа решетки, образованной кластерами, обнаружен сдвиг края поглощения на величину около 1 эв .

В последние годы был опубликован ряд работ по введению жидких металлов под давлением в каналы различных цеолитов. Отмечалось, что после снятия давления цеолитные каналы остаются заполненными атомами металла, и, таким образом, получается либо регулярная трехмерная система "капель" – кластеров (по 10 – 15 атомов), либо система параллельных цепочек атомов металла внутри диэлектрической матрицы цеолита [1, 2]. В зависимости от типа цеолита NaX (рис. а) или NaA (рис. б) система кластеров образует решетку типа алмаза, либо простую кубическую решетку соответственно. В работах [1 – 3] высказывалось предположение о существовании взаимодействия между кластерами, т. е. об образовании "вторичных кристаллов" с соответствующими коллективными свойствами.

В настоящей работе регулярная система полостей цеолитов NaX и NaA заполнялась селеном. В результате получились кристаллы, имеющие две различные окраски: темно-красную и желтую. Следует отметить, что обезвоженные цеолиты прозрачны в спектральном диапазоне по крайней мере от 160 нм (по нашим данным) до 9 мкм [4]. На полученных "вторичных кристаллах" селена: SeX (Se, введенный в цеолит NaX) и SeA (Se, введенный в цеолит NaA), нами были проведены измерения спектров поглощения. Ввиду очень малых размеров образцов, представляющих собой монокристаллы, имеющие форму кубов (SeA) и октаэдров (SeX) размером $20 - 30\text{ мкм}$, измерения проводились на спектрофотометре с приставкой для микрообразцов в спектральной области $400 - 800\text{ нм}$. Настоящая приставка позволяет исследовать область кристалла размером 5 мкм , сохраняя при этом все преимущества спектрофотометрирования. Таким образом нами были получены спектры оптической плотности исследуемых монокристаллов. Все измерения проводились при комнатной температуре. На спектрах (рис. в, г), начиная с определенной энергии падающих квантов света, наблюдается резкое нарастание коэффициента поглощения. Чтобы записать спектры в коротковолновой области, где оптическая плотность исследуемых образцов высока (больше 3), положение нулевого уровня приходилось искусственно сдвигать в сторону меньших плотностей введением аттенюатора в канал сравнения. По нашим оценкам в области плато величина коэффициента поглощения порядка $0,5 \cdot 10^4\text{ см}^{-1}$.

галл с модулированной плотностью введенного вещества, то в NaA края соседних кластеров оказываются разнесенными на расстояние порядка 1 \AA , что, очевидно, приводит к ослаблению взаимодействия между ними. К сожалению, детальная структура кластеров нам пока неизвестна. Однако, если рассматривать отдельный кластер в полости цеолита как микрокристалл, то последний, вероятно, будет находиться в условиях квантового размерного эффекта. Большее взаимодействие таких микрокристаллов-кластеров, независимо от подробностей их структуры, будет сопровождаться большим уширением их электронных уровней. Этот эффект может, по-видимому, привести к длинноволновому сдвигу края поглощения кристалла SeX относительно края поглощения SeA , в котором взаимодействие между кластерами ослаблено.

Наличие ступенек на краю поглощения кристаллов SeX и SeA может быть объяснено как особенностями электронных спектров отдельных кластеров, так и "минизонным" характером спектров кристаллов, обладающих дополнительным потенциалом сверхрешетки. По-видимому, кристаллы SeX и SeA можно отнести к кристаллам с трехмерной сверхрешеткой, причем периодичность сверхструктуры задается периодичностью каналов и полостей цеолитов, а строгость периодичности определяется только совершенством матрицы цеолита.

Авторы приносят благодарность М.И.Якушину и И.И.Антиповой-Каратаевой за помощь в постановке эксперимента и В.А.Киселеву за полезные дискуссии при обсуждении результатов.

Физико-технический институт
им. А.Ф.Иоффе
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
29 март 1976 г.

Литература

- [1] В.Н.Богомолов. ФТТ, 13, 815, 1971; 14, 1227, 1972.
- [2] В.Н.Богомолов, А.И.Задорожный. ФТТ, 17, 1652, 1975.
- [3] В.Н.Богомолов, Т.И.Волконская, А.И.Задорожный, А.А.Капанадзе, Э.Л.Луценко. ФТТ, 17, 1707, 1975.
- [4] Б.А.Набиев, Л.И.Лафер, В.И.Якерсон, А.М.Рубинштейн. Изв. АН СССР, сер. хим., 5, 1016, 1975.