

УДК 535.37

## О ВОЗМОЖНОМ ПРОИСХОЖДЕНИИ КONTИНУАЛЬНЫХ ПОЛОС ЭМИССИИ, ЗАРЕГИСТРИРОВАННЫХ В СПЕКТРАХ ПЛАЗМЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ ТЯЖЕЛЫЕ ИНЕРТНЫЕ ГАЗЫ С ДОБАВКАМИ СЕРНОГО АНГИДРИДА

И.С.Лакоба\*), С.П.Чернов, П.Б.Эссельбах

(кафедра квантовой радиофизики)

**Обнаруженные спектральные континуумы с максимумами интенсивности вблизи 350 и 248 нм в излучении плазменных смесей, содержащих  $\text{SO}_3 + \text{Xe}$  и  $\text{SO}_3 + \text{Kr}$  соответственно, предположительно отнесены к переходам эксиплексов  $\text{XeSO}_4^*$  и  $\text{KrSO}_4^*$  из низшего кулоновского состояния в основное. Исходя из этого предположения, получена оценка величины энергии сродства радикала  $\text{SO}_4$  к электрону:  $E_{A_{\text{SO}_4}} \approx 4,5$  эВ.**

В данной работе приводятся результаты спектроскопического изучения плазмы, образованной при импульсном пробое газовых смесей, в составе которых присутствовали тяжелые инертные газы – Kr или Xe – и пары серного ангидрида. Выполненные эксперименты продолжают серию исследований, ориентированных на поиск спектрального проявления кулоновских состояний эксиплексов типа  $\text{RZ}^*$ , где R – атом инертного газа, а Z – не менее чем двухатомный электроотрицательный радикал, способный присоединять электрон(ы) и образовывать устойчивый анион. Кулоновскими принято называть электронно-возбужденные состояния молекулы  $\text{RZ}^*$ , диссоционные пределы которых соответствуют комбинации ее ионизованных фрагментов, например  $\text{R}^+ + \text{Z}^-$ .

О существовании и свойствах двухатомных эксиплексов  $\text{RX}^*$ , где X – атом галогена или кислорода, известно достаточно много. Такие эксиплексы эффективно образуются в смесях тяжелых инертных газов с небольшим количеством летучих веществ, содержащих элемент X, при использовании различных способов быстрого возбуждения среды (см., напр., [1]). Излучательные переходы из кулоновских состояний наблюдались для всех моногалогенидов и монооксидов криптона и ксенона. Длины волн этих переходов приходятся главным образом на ближний УФ-диапазон, захватывая приграничные области вакуумно-ультрафиолетового и видимого диапазонов. Наиболее интенсивные спектральные сигналы молекул  $\text{RX}^*$  характерны для переходов из низшего кулоновского состояния в основное. Спектры имеют вид широких континуальных полос с фиолетовым оттенением. Энергию кванта и длину волны  $\lambda_{\text{max}}$  в максимуме интенсивности полосы можно с неплохой точностью оценить с помощью формулы

$$\frac{hc}{\lambda_{\text{max}}} \approx I_{\text{R}} - EA_{\text{X}} - D_{\text{RX}^*} - U_0(r_e). \quad (1)$$

Здесь  $I_{\text{R}}$  – первый потенциал ионизации атома R,  $EA_{\text{X}}$  – энергия сродства атома X к электрону,  $D_{\text{RX}^*}$  – энергия диссоциации низшего кулоновского состо-

яния  $\text{RX}^*$  (энергия связи фрагментов  $\text{R}^+$  и  $\text{X}^-$ ):

$$D_{\text{RX}^*} \approx \gamma \frac{e^2}{r_e} \approx \frac{\gamma e^2}{r_+ + r_-}, \quad (2)$$

$e$  – заряд электрона,  $\gamma \approx 0,92$  – усредненный поправочный коэффициент, вычисленный путем сопоставления с экспериментальными значениями  $D$  для моногалогенидов Kr и Xe,  $r_e$  – равновесное межъядерное расстояние  $\text{RX}^*$ ,  $r_+$  и  $r_-$  – эффективные радиусы невозбужденных ионов  $\text{R}^+$  и  $\text{X}^-$  соответственно,  $U_0(r_e)$  – значение энергии основного состояния  $\text{RX}$  вблизи  $r_e$  относительно суммы энергий невозбужденных атомов R и X.

Значительно меньше известно о многоатомных эксиплексах  $\text{RZ}^*$ . Экспериментальные сведения имеются лишь для двух из них. В работе [2] зарегистрирована эмиссия из низшего кулоновского состояния эксиплекса  $\text{XeOH}^*$ . Косвенные признаки, согласно [3,4], подтверждают факт образования кулоновского состояния  $\text{XeCN}^*$ , которое распадается безызлучательно. Эту информацию можно дополнить замечанием о том, что предпринятые нами ранее попытки обнаружить характеристическое излучение эксиплексов  $\text{XeOOCN}^*$ ,  $\text{XeNO}_2^*$  и  $\text{XeNO}_3^*$  не дали положительных результатов. Однако ни констатация такого факта, ни его возможные причины\*) не представляются, на наш взгляд, убедительным аргументом в пользу прекращения проводимых поисковых работ.

Последующий выбор серного ангидрида в качестве электроотрицательной добавки к инертным газам был сделан исходя из известных свойств этого химического соединения. В частности,  $\text{SO}_3$  образует невозбужденные ван-дер-ваальсовы комплексы с атомами Kr и Xe, в ионизованных газообразных средах обнаружены ионы  $\text{KrSO}_3^+$  и  $\text{XeSO}_3^+$ , наблюдались также ионы  $\text{SO}_3^-$  [5,6]. Кроме того, известно, что в плазме разряда молекула  $\text{SO}_3$  в присутствии  $\text{O}_2$  с заметным выходом превращается в пероксиды серы, молекулы которых могут стать источником радикалов  $\text{SO}_4$  и отрицательных ионов  $\text{SO}_4^-$ . С уче-

\*) По-видимому, главная из них – пересечение потенциальных поверхностей молекулярных состояний, имеющих разные диссоционные пределы.

том сказанного предполагаемыми объектами поиска были намечены эксиплексы  $\text{RSO}_3^*$  и  $\text{RSO}_4^*$ .

Для оценки длин волн ожидаемых излучательных переходов за неимением реалистичной альтернативы пришлось воспользоваться формулой (1) (хотя для многоатомных эксиплексов она должна давать менее точные результаты, чем для двухатомных\*). Надежности оценок не способствует и дефицит данных по значениям необходимых молекулярных констант. Так, ни в справочной, ни в оригинальной литературе не удалось найти сведений о величинах  $U_0$  (правда, есть резон предположить, что для RZ, как и для RX,  $|U_0(r_e)| < 0,2$  эВ),  $r_{\text{SO}_3}^{\text{SO}_3}$ ,  $r_{\text{HSO}_4}^{\text{HSO}_4}$  и даже  $EA_{\text{SO}_4}$ . Тем не менее с использованием значений  $U_0(r_e) = 0$ ,  $EA_{\text{SO}_3} = 1,7$  эВ [7],  $r_{\text{SO}_3}^{\text{SO}_3} \approx r_{\text{HSO}_4}^{\text{HSO}_4} = 2,06$  А [8] была получена оценка снизу для  $\lambda_{\text{max}}$  переходов  $\text{RSO}_3^*$  из нижнего кулоновского состояния в основное:  $\lambda_{\text{max}}(\text{KrSO}_3^*) \geq 158$  нм;  $\lambda_{\text{max}}(\text{XeSO}_3^*) \geq 198$  нм. Анализ табличных данных по энергии сродства к электрону у бинарных кислородсодержащих радикалов показывает, что с увеличением числа атомов O величины EA растут, иногда очень существенно. Если  $EA_{\text{SO}_4} > EA_{\text{SO}_3}$ , то для эксиплексов  $\text{RSO}_4^*$  можно ожидать заметного смещения максимумов сигналов эмиссии в длинноволновую область.

Схема экспериментальной установки и порядок проведения экспериментов практически не отличались от описанных ранее [9,4]. Источником паров  $\text{SO}_3$  служил 50%-й олеум, помещенный в отсекаемый контейнер. Использовались Kr, Xe и  $\text{O}_2$  высокой чистоты и Ne особой чистоты (в качестве буферного газа). Пары  $\text{SO}_3$  и газы перемешивались в бомбе из нержавеющей стали и подавались в полость многоцелевой лазерной ячейки поперечного пробы, имеющей оптические окна из кварца марки КУ-1. Давление смесей в ячейке варьировалось от  $\sim 0,1$  до 1 атм, варьировались и соотношения их компонентов. Задавались такие значения этих параметров, при которых уверенно наблюдается эмиссия эксиплексов  $\text{RX}^*$ . Смесей возбуждались электрическими импульсами длительностью не более 10 нс с пиковым напряжением  $\sim 10$  кВ, следовавшими с частотой 50 Гц. Излучение плазмы регистрировалось с помощью двух спектральных приборов: вакуумного монохроматора ВМР-1 и спектрографа ИСП-30. Первый использовался при работе в коротковолновой области спектра  $150 \leq \lambda \leq 240$  нм. В этих случаях один из торцов ячейки стыковался со щелью монохроматора с помощью вакуумированного светопровода; кварцевое окно заменялось пластиной из  $\text{MgF}_2$ . Реальной коротковолновой границе чувствительности спектрографа соответствовало значение  $\lambda \approx 230$  нм. Фотоприемником служила пленка РФ-3.

При исследовании коротковолнового участка спектров эмиссии смесей  $\text{SO}_3:\text{R}:\text{Ne}$ ,  $\text{O}_2:\text{R}:\text{Ne}$  и  $\text{SO}_3:\text{O}_2:\text{R}:\text{Ne}$  с помощью ВМР-1 мы не обнаружили никаких непрерывных сигналов, кроме известных

\* Хотя в случае ее применения к  $\text{XeOH}^*$  при допущении  $U_0(r_e) = 0$  ошибка определения  $hc/\lambda_{\text{max}}$  составляет всего 0,07 эВ.

D, от.ед.

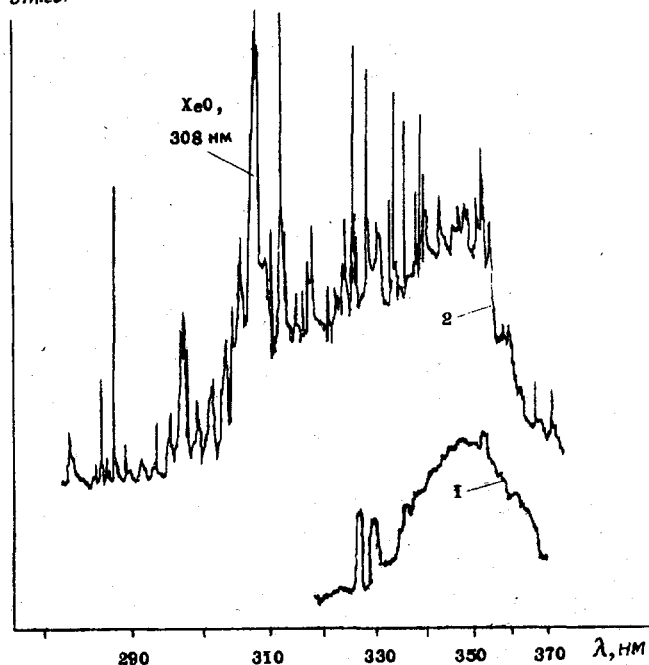


Рис. 1. Микроденситограммы спектров плазмы, содержащей  $\text{SO}_3$  и Xe; 1 – смесь  $\text{SO}_3:\text{Xe}:\text{Ne}$  (1:40:190), давление 0,3 атм, ширина щели спектрографа 0,4 мм; 2 – смесь  $\text{SO}_3:\text{O}_2:\text{Xe}:\text{Ne}$  (1:2:17:380), давление 0,5 атм, ширина щели 50 мкм

полос  $\text{XeO}$  (237 нм),  $\text{KrO}$  (181 нм) и остаточных признаков так называемых “вторых континуумов” эксимеров  $\text{Kr}_2^*$  и  $\text{Xe}_2^*$ . Было отмечено, что сильное тушение люминесценции молекул  $\text{R}_2^*$  имеет место, когда содержание  $\text{O}_2$  или  $\text{SO}_3$  в исходной смеси составляет  $\sim 0,1\%$  от общего числа частиц. В ходе же экспериментов с использованием спектрографа удалось зарегистрировать два континуума, спектральное положение которых определялось тем, какой из газов – Kr или Xe – находится в смеси. Характерные микроденситограммы полученных спектров приведены на рис. 1 и 2.

В спектрах смесей, содержавших  $\text{SO}_3$  и Xe, присутствует широкий континуум, интенсивность которого максимальна вблизи  $\lambda \approx 349\text{--}350$  нм и убывает в сторону меньших значений  $\lambda$  медленнее, чем в сторону больших. В случае  $\text{R}=\text{Kr}$  наблюдается, по-видимому, лишь наиболее интенсивная (длинноволновая) часть континуума (вследствие увеличения дисперсии прибора и падения чувствительности фотопленки с уменьшением  $\lambda$ ) с  $\lambda_{\text{max}} \approx 248$  нм. Оба континуума проявляются более явно, если в исходную смесь добавлен кислород. Систематические исследования зависимости интенсивности континуумов от состава и давления смесей не проводились из-за недостаточных для этой цели количеств олеума.

Переходя к интерпретации результатов наблюдения, следует отметить одно обстоятельство, ставящее под сомнение нетривиальность полученного результата. Положения максимумов интенсивности обнаруженных континуумов практически совпадают с  $\lambda_{\text{max}}$  переходов  $B(1/2) \rightarrow X(1/2)$  монофтори-

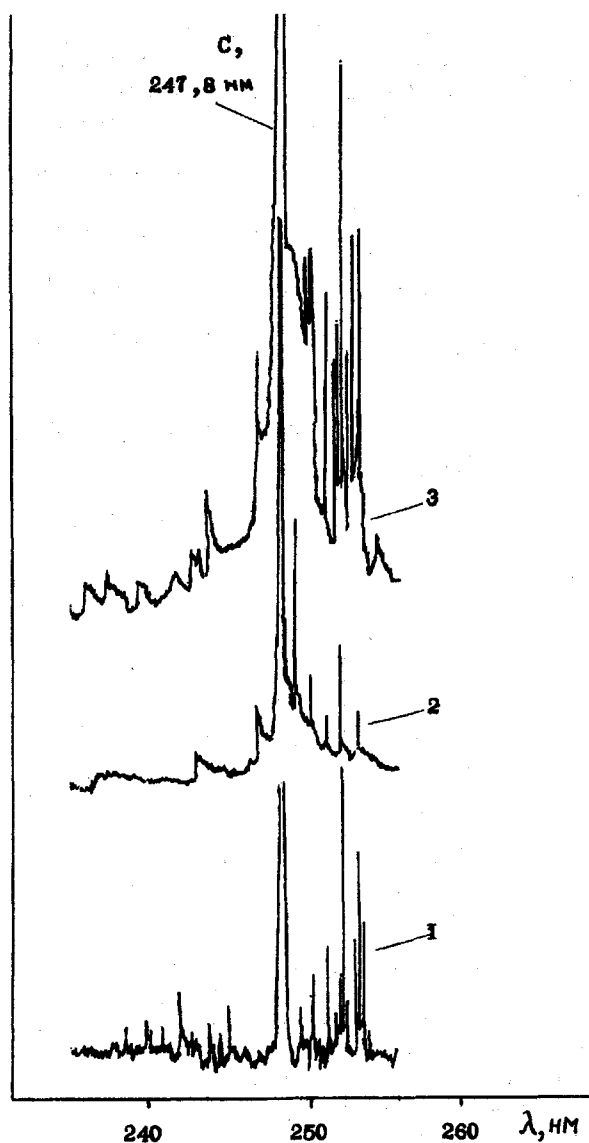


Рис. 2. Изменение характера спектров смесей в зависимости от присутствия одного из компонентов; 1 – смесь  $\text{SO}_3\text{:O}_2\text{:Ne}$  (1:2:500), давление 0,25 атм; 2 – смесь  $\text{SO}_3\text{:Kr:Ne}$  (1:20:200), давление 0,35 атм; 3 – смесь  $\text{SO}_3\text{:O}_2\text{:Kr:Ne}$  (1:2:47:550), давление 0,9 атм. Ширина щелей везде 50 мкм

дов криптона и ксенона:  $\lambda_{\text{max}}(\text{KrF}^*) \approx 248$  нм,  $\lambda_{\text{max}}(\text{XeF}^*) \approx 353$  нм; не выявлены признаки качественного различия спектров в том и другом случаях. Поэтому естественен вопрос: не содержались ли в исследованных средах примеси соединений фтора? В газах, которые использовались, их нет, в чем мы убедились в ходе предшествовавших экспериментов. Присутствие фторидов в олеуме исключено по технологическим нормам производства, хранения и транспортирования этого реактива. Анализ условий эксперимента приводит к предположению о том, что соединения фтора могли бы появиться в исследуемой среде лишь в результате деструкции тефлоновых прокладок газораспределительной системы установки под действием паров  $\text{SO}_3$ . Внутри ячейки

нет тефлоновых деталей. При переходе к фотографическому способу регистрации спектров окно из  $\text{MgF}_2$  было изъято и заменено кварцевым, а ячейка и газоподающий тракт промывались неонем и подолгу откачивались. Длительная откачка производилась также всякий раз перед напуском свежих порций исследуемых смесей.

Высказанное предположение о возможной роли тефлона как источника фтора противоречит тому, что написано о химической стойкости тефлона (см., напр., [10]). На этот материал не действуют даже кипящие концентрированные кислоты-окислители, такие, как серная и азотная. По собственному опыту мы можем свидетельствовать: во время аналогичных экспериментов со смесями ксенона с парами  $\text{HNO}_3$  и  $\text{N}_2\text{O}_5$  на той же установке никаких намеков на химическую деструкцию тефлона замечено не было. Поэтому гипотезу о “фторидном” происхождении обнаруженных нами континуумов мы склонны считать маловероятной, хотя и не вправе отвергнуть ее, так как диагностика элементного состава непосредственно плазмы разряда не проводилась (ввиду отсутствия адекватных средств). Добавим, что совпадение длин волн спектральных сигналов разного происхождения – явление не уникальное, особенно при невысокой разрешающей способности аппаратуры. Приведем тематически близкий пример. Для эксиплексов  $\text{XeO}^*$  и  $\text{XeCl}^*$  известны [11] два излучательных перехода, практически не отличающиеся друг от друга формой спектров и значениями  $\lambda_{\text{max}}$ : 308 и 237 нм у  $\text{XeO}^*$  и 308 и 236 нм у  $\text{XeCl}^*$ .

Нам представляется более правдоподобным считать обнаруженные континуумы сигналами эмиссии эксиплексов  $\text{KrSO}_4^*$  и  $\text{XeSO}_4^*$  на переходах из низшего кулоновского состояния в основное. При таком допущении становится, в частности, объяснимым эффект увеличения яркости континуумов при введении в смесь кислорода: в плазме разряда повышается концентрация радикалов  $\text{SO}_4^-$  и ионов  $\text{SO}_4^-$ , реакции которых с другими частицами плазмы приводят к увеличению населенности излучающего состояния эксиплексов  $\text{RSO}_4^*$ . Если принять это допущение как рабочее, то с помощью формул (1) и (2) нетрудно получить приближенную оценку для энергии сродства радикала  $\text{SO}_4^-$  к электрону.

Используя, как и раньше, значения  $\gamma = 0,92$ ,  $r_{\text{SO}_4^-}^{\text{SO}_4} \approx r_{\text{SO}_4^-}^{\text{HSO}_4} = 2,06 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Kr}}^{\text{Kr}} = 0,91 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Xe}}^{\text{Xe}} = 1,12 \text{ \AA}$ , найдем:  $D_{\text{KrSO}_4^*} \approx 4,46$  эВ,  $D_{\text{XeSO}_4^*} \approx 4,21$  эВ. Подстановка  $D_{\text{RSO}_4^*}$  в формулу (1) дает

$$EA_{\text{SO}_4} + U_0(r_e)_{\text{KrSO}_4} \approx 4,54 \text{ эВ};$$

$$EA_{\text{SO}_4} + U_0(r_e)_{\text{XeSO}_4} \approx 4,38 \text{ эВ}.$$

Тот факт, что численные значения этих величин оказались близкими, на наш взгляд, поддерживает доверие к высказанной гипотезе о происхождении обнаруженных спектральных континуумов. Поскольку не исключено, что в основном состоянии

молекулы  $\text{XeSO}_4$  фрагменты  $\text{Xe}$  и  $\text{SO}_4$  могут быть ковалентно связанными, как это имеет место, например, у  $\text{XeF}$  [11], т.е. величина  $U_0(r_c)_{\text{XeSO}_4}$  может быть отрицательной, предпочтительнее выглядит оценка  $E_{A_{\text{SO}_4}} \approx 4,5$  эВ.

Авторы признательны И.Ю. Мартынову (химический факультет МГУ) за любезно предоставленный олеум и за консультацию по вопросам технологии получения этого реактива.

#### Литература

1. Лакоба И.С., Яковленко С.И. // Квант. электроника. 1980. 7, №4. С.677.
2. Hutchinson M.H.R. // Chem. Phys. Lett. 1978. 54, N2. P.359.
3. Henessy R.J., Ono Y., Simons J.P. // Chem. Phys. Lett. 1980. 75, N1. P.47.

4. Лакоба И.С., Лозовский П.М., Чернов С.П., Эссельбах П.Б. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1985. №1. С.16 (Moscow University Phys. Bull. 1985. N1. P.16).
5. Bowen K.H., Leopold K.R., Chance K.V., Klemperer W. // J. Chem. Phys. 1980. 73, N1. P.137.
6. Leopold K.R., Bowen K.H., Klemperer W. // J. Chem. Phys. 1981. 74, N7. P.4211.
7. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М., 1980. С. 218.
8. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1977. С.19.
9. Лозовский П.М., Чернов С.П., Эссельбах П.Б. // Квант. электроника. 1977. 4, №7. С.1606.
10. Энциклопедия полимеров. М., 1977. Т.3. С.644.
11. Хьюбер К.-П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул. М., 1984. Ч.2. С.250, 254.

Поступила в редакцию  
09.10.96

## ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 537. 634. 2.

### ТЕМПЕРАТУРНЫЕ И КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ОБМЕННОЙ И ЗОННОЙ МАГНИТОСТРИКЦИИ В СОЕДИНЕНИЯХ $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$

С.А. Никитин, А.К. Куприянов, З.С. Умхаева

(кафедра общей физики для естественных факультетов)

Приведены результаты исследования магнитострикционных свойств интерметаллических соединений  $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$  в зависимости от концентрации циркония. Исследования проведены в магнитных полях до 13 кЭ и в области температур 77-360 К. Показано, что объемная магнитострикция состоит из двух вкладов: обменного и зонного. Установлены температурная и концентрационная зависимости указанных вкладов. Показано, что полученные нами зависимости магнитострикции можно объяснить существенным изменением структуры  $d$ -зоны

#### Введение

Интерметаллические соединения  $\text{R} - \text{Co}$  ( $\text{R}$  – редкоземельный (РЗМ) элемент) являются предметом пристального внимания в связи с поиском нового типа магнитных материалов. Значительную группу соединений этого класса образуют соединения  $\text{RCO}_2$  со структурой фазы Лавеса  $\text{C15}$ . Указанные соединения представляют собой двухподрешеточные магнетики, в которых магнитное упорядочение в подрешетке  $\text{Co}$  возникает за счет обменного поля  $H_{f-d}$ , действующего со стороны РЗМ-подрешетки и приводящего к обменному расщеплению  $3d$ -зоны [1]. Обменное взаимодействие РЗМ-элемент-кобальт таково, что приводит к ферромагнитному и ферримагнитному упорядочению для соединений соответственно легких и тяжелых лантаноидов. Возникающий за счет обменного расщепления  $3d$ -зоны магнитный момент кобальта  $\mu_{\text{Co}}$  в соединениях с тяжелыми РЗМ-элементами почти постоянен и равен  $1+0,1\mu_B$  [2]. Соединения с немагнитными РЗМ-элементами, а также с иттрием и цирконием ( $\text{LuCo}_2$ ,  $\text{YCo}_2$  и  $\text{ZrCo}_2$ ) являются обмен-

но-усиленными парамагнетиками [3].

В силу того, что магнитный момент кобальта является индуцированным, все свойства магнетика, обусловленные поляризацией  $\text{Co}$ , очень чувствительны к изменению локального окружения. Согласно [4], в соединении  $\text{GdCo}_2$  молекулярное поле межподрешеточного обмена  $H_{f-d} = 2,5 \cdot 10^6$  кЭ обуславливает магнитное упорядочение подрешетки кобальта при сравнительно высоких температурах ( $T_c = 400$  К). При замещении атомов гадолиния немагнитными атомами циркония  $H_{f-d}$  должно уменьшаться, что должно приводить к ряду эффектов.

Обменные поля, приводящие к магнитному упорядочению, – одна из причин магнитострикционных деформаций. При охлаждении ниже точки Кюри вместе со спонтанной намагниченностью возникает спонтанная деформация решетки – спонтанная магнитострикция. Большее практическое значение имеет индуцированная полем магнитострикция. Поэтому представляло интерес исследовать магнитострикцию при замещении атомов  $\text{Gd}$  атомами немагнитного  $\text{Zr}$  в соединениях  $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Co}_2$ .