

пуске паров воды вызывается, очевидно, уменьшением поляризационного влияния поверхности силикагеля [6, 7] из-за ее экранирования молекулами воды.

Таким образом, для адсорбатов полиаценов в вакууме характерны два вида адсорбции: физическая адсорбция и хемосорбция. По-видимому, часть физически сорбированных молекул полиаценов находится вблизи слабых активных центров поверхности и при возбуждении образует с ними возбужденные ЭДА-комплексы — эксиплексы с соответствующими полосами излучения. Взаимодействие молекул полиаценов с более сильными активными центрами поверхности проявляется в более длинноволновом излучении КПЗ. Вода, адсорбируясь на сильных центрах алюмосиликата и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, вытесняет молекулы полиаценов, расформируя ЭДА-комплексы, что сопровождается усилением люминесценции физически адсорбированных молекул. Пары воды действуют на адсорбаты исследованных полиаценов на силикагеле двояким образом. Напуск воды на адсорбаты антрацена приводит только к появлению излучения ЭДА-комплекса — эксиплекса. В случае нафталина пары воды приводят не только к появлению новой полосы излучения ЭДА-комплекса [2, 8], но и к увеличению вклада люминесценции физически адсорбированного нафталина.

1. Спектры поглощения и спектры ЭПР положительных ионов аценов, образующихся при вакуумной адсорбции / В. А. Барачевский, В. Е. Холмогоров, Е. И. Котов, А. Н. Теренин. — Докл. АН СССР, 1962, 147, № 5, с. 1108—1111.
2. Особенности специфической адсорбции нафталина минеральными адсорбентами / М. В. Кость, А. М. Еременко, М. А. Пионтковская, И. Е. Неймарк. — В кн.: Адсорбенты, их получение, свойства и применение. — Тр. III Всесоюз. сов. по адсорбентам, Ленинград, 19—21 мая, 1969 г. Л., 1971, с. 124—128.
3. Электронные спектры поглощения и излучения молекул нафталина и нафтиламина, адсорбированных на цеолитах и некоторых аморфных адсорбентах / А. М. Еременко, Ф. М. Бобонич, М. В. Кость и др. — Оптика и спектроскопия, 1973, 35, № 2, с. 224—228.
4. Коротков В. И., Басов Л. Л., Холмогоров В. О. Двухквантовые реакции адсорбированных молекул. Сенсibilизированный фотолиз воды. — Докл. АН СССР, 1973, 209, № 2, с. 392—395.
5. Благовещенский В. В. Использование серийно выпускаемых приборов для создания лазерного наносекундного флуориметра. — В кн.: Лазерное оптическое и спектральное приборостроение. — Материалы респ. науч.-техн. школы-семинара. Минск, 22—24 мая 1981 г. Минск, 1983, с. 166—169.
6. Лефтин Х. П., Хобсон М. Каталитиз. — М.: Мир, 1967.—513 с.
7. Игнатьева Л. А., Чукин Г. Д., Юхневич Г. В. Взаимодействие H_2O , D_2O и HDO с поверхностью алюмосиликатного катализатора. — Журн. прикл. спектроскопии, 1970, 12, № 2, с. 318—322.
8. Коротков В. И., Холмогоров В. Е. Двухквантовая диссоциация воды в гетерогенной системе. — В кн.: Возбужденные молекулы; Кинетика превращений. — Л.: Наука, 1982, с. 176—188.

Ленингр. ун-т. Получено 09.01.85

УДК 541.14

Г. И. Гурина, В. Д. Евтушенко, А. Ю. Кобяков, В. М. Кошкин

ИНТЕРКАЛЯЦИЯ И ФОТОЛИЗ КРИСТАЛЛОВ PbI_2

Установлено, что восстановители сенсibilизируют фотолиз PbI_2 , только начиная с пороговой концентрации. Обнаружена анизотропия фоторазложения монокристаллов в присутствии аминов. Показано, что интеркаляция конкурирует с сенсibilизацией фотолиза. Предложена интерпретация эффекта.

В кристаллах PbI_2 слоистой структуры наблюдаются два интересных явления: а) образование с аминами интеркаляционных фаз, в которых молекулы аминов располагаются в межслоевых промежутках

[1]; б) фотолиз с выделением свинца под действием света с энергией кванта большей, чем ширина запрещенной зоны PbI_2 (2,5 эВ) [2]. В [2, 3] установлено, что восстановители сенсбилизируют фотолиз. Так как амины являются сильными восстановителями, то представляло интерес проследить связь между интеркаляцией и сенсбилизацией фотолиза PbI_2 .

Нами исследован фотолиз PbI_2 в анилине ($C_6H_5NH_2$) и этаноламина (C_2H_7NO) с помощью установки, смонтированной на основе микроскопа МБС-2, лампы накаливания мощностью 400 Вт и откалиброванного фоторезистора ФСА-Г1 со стабилизацией источника питания

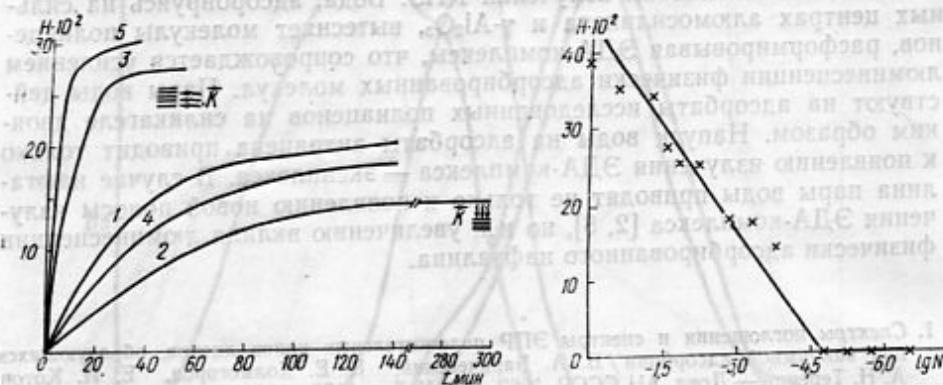


Рис. 1. Кинетические кривые фотолиза PbI_2 в парах анилина (1—4) и этаноламина (5): 1 — порошковые образцы PbI_2 ; 2 — монокристаллы, волновой вектор светового потока k перпендикулярен слоям PbI_2 ; 3 — монокристаллы, волновой вектор светового потока k параллелен слоям PbI_2 ; 4 — поликристаллические пленки PbI_2 ; 5 — соединение $PbI_2 \cdot (ЭА)_1$.

Рис. 2. Зависимость почернения от мольной доли N анилина в бензольных растворах.

(рис. 1). При фотолизе желто-оранжевые образцы PbI_2 чернеют. Степень фоторазложения характеризовали величиной почернения $H = (R_n - R_k) / R_n$, где R_n и R_k — коэффициенты отражения до и после засветки соответственно.

Эксперименты подтвердили результаты [3] о сенсбилизации фотолиза PbI_2 в присутствии аминов на примере анилина ($Ан$) и этаноламина ($ЭА$) и привели к обнаружению существенно новых фактов.

1. Установлено, что сенсбилизация фотолиза PbI_2 начинается с некоторой пороговой концентрации восстановителя. Для анилина в бензоле, инертном по отношению и к интеркаляции, и к фотолизу, порог составляет $1,4 \cdot 10^{-5}$ мольной доли анилина (рис. 2). Интеркаляция также характеризуется термодинамическим концентрационным порогом, равным при комнатной температуре $7 \cdot 10^{-2}$. Ясно, что сенсбилизация не может определяться образованием интеркаляционной фазы. Более того, показано, что полностью интеркалированные до освещения $PbI_2 \cdot (Ан)_3$ и $PbI_2 \cdot (ЭА)_2$ вообще не фотолизуются. Если же в интеркаляционном соединении заполнение межслоевых промежутков неполное, то сенсбилизация имеет место. Это показано на примере интеркаляционного соединения $PbI_2 \cdot (ЭА)_1$ (рис. 1, кр. 5). Таким образом, сенсбилизация фотолиза и интеркаляция аминами PbI_2 конкурируют друг с другом.

2. Обнаружено, что фотолитический эффект в монокристаллах обладает резко выраженной анизотропией (рис. 1, кр. 2 и 3). По-видимому, при действии светового потока с волновым вектором k , перпендикулярным слоям, сравнительно слабое почернение связано только с несовершенством поверхности. Действительно, на текстурированных пленках PbI_2 , нанесенных вакуумным испарением на стекло и имеющих более совершенную поверхность, чем сколы массивных монокристаллов, фотолиз вообще не происходит, а фотолиз порошка PbI_2 и пористых поликристаллических пленок (рис. 1, кр. 1, 4) значительно слабее, чем

эффект при освещении монокристалла световым потоком с k , параллельным слоям (рис. 1, кр. 3). Насколько нам известно, анизотропия фотохимической реакции в кристаллах до сих пор не наблюдалась.

Сейчас трудно дать однозначную интерпретацию эффекта, и ниже излагается лишь предположительный его механизм. Поглощение кванта света приводит к переносу электрона от I^- к Pb^{2+} . Действие донорного амина сводится, согласно [2, 3], к захвату I^0 , выведению его из зоны реакции и предотвращению излучательной рекомбинации. При интеркаляции заряд, перенесенный от амина к слою, локализуется на свинце, и Pb^{2+} превращается в Pb^+ [1]. При этом амин теряет свои донорные свойства и, следовательно, способность акцептировать иод при фотолизе. Это одна из причин, по которой интеркаляция подавляет фотолиз. Если же межслоевой промежуток в PbI_2 заполнен не полностью, то I^0 может быть атакован нейтральной молекулой восстановителя из паров.

Концентрационный пороговый эффект при фотолизе определяется, по-видимому, тем, что для выпадения фазы металлического свинца должен образоваться зародыш не меньше критического. Последнее возможно, если в некотором критическом объеме существует одновременно необходимое количество Pb^0 , что может быть осуществлено, лишь начиная с определенной концентрации аминов, присоединяющих I^0 . Тогда анизотропию фотолиза нужно связать с тем, что освещение со стороны плоскостей иода могло бы привести только к уходу с донором одного — верхнего — слоя иода. При этом остается квазидвумерный слой Pb^+ , где ионы Pb^+ отталкиваются друг от друга электростатически, но прочно связаны со вторым, более глубоким, слоем иода, который даже при возбуждении не может взаимодействовать с аминами.

Описанные явления фотоочувствления и десенсибилизации фотолиза диоксида свинца восстановителями делают возможным направленный подбор концентраций и типов аминов для улучшения эксплуатационных параметров одного из перспективных материалов бессеребряной фотографии.

Авторы благодарны Л. А. Агееву, А. М. Горбенко, В. С. Пайвину, К. В. Савченко за помощь в экспериментах.

1. Кошкин В. М. Интеркаляционные соединения полупроводников и диэлектриков.— Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1981, № 6, с. 90—98.
2. Tubbs M. R. The optical properties and chemical decomposition of halides with layer structures. 2.— Phys. status solidi, b, 1975, 67, N 1, p. 11—51.
3. Pangelova N., Pancheva M., Katsseva A. Lightsensitive lead iodide suspensions.— J. Signalaufzeichnungsmateriale, 1979, 7, N 4, p. 282—284.

Харьк. политехн. ин-т

Получено 16.01.85