

УДК 539.2.213

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. М. БАРТЕНЕВ, А. Д. ЦЫГАНОВ, В. Д. ПЛЕТНЕВ, В. В. ГОРБАЧЕВ,
А. П. БУЧИХИН

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИЙ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СТЕКОЛ МЕТОДОМ АННИГИЛЯЦИИ ПОЗИТРОНОВ**

(Представлено академиком В. И. Спицыным 29 X 1973)

Предлагаемая работа посвящена изучению кинетики кристаллизации литиевоалюминиевого стекла, кварцевых стекол КИ, КВ и КСГ, вызываемой воздействием различных внешних факторов (прогрев, облучение быстрыми нейтронами и уплотнение). На установках, подробно описанных в работах ^(1, 2), были получены временные спектры аннигиляции позитронов и кривые угловой корреляции этих стекол.

Согласно существующим представлениям ⁽³⁾, кварцевое стекло состоит из непосредственно аморфной матрицы и упорядоченных областей со структурой низкотемпературного кварца. Вероятность образования атомов позитрония в кварце очень мала ^(4, 5). Поэтому можно считать, что позитроний (Ps) образуется только в аморфной фазе стекла. Последующая аннигиляция Ps происходит либо в этой же фазе, либо в кристаллической, куда позитроний диффундирует со скоростью γ . Соответствующие кинетические уравнения аннигиляции атомов Ps в стекле имеют вид:

$$\begin{aligned} \frac{df_a^i}{dt} &= -(\lambda_a + \gamma + \lambda_0^i) f_a^i; \quad f_a^i(0) = \frac{i}{4} P, \\ \frac{df_k^i}{dt} &= \gamma f_a^i - (\lambda_k + \lambda_0^i) f_k^i; \quad f_k^i(0) = 0, \end{aligned} \quad (1)$$

где P , f_a^i , f_k^i — вероятности образования и нахождения n - ($i=1$) и o -позитрония ($i=3$) в аморфной и кристаллической фазах, λ_a , λ_k — скорости аннигиляции Ps в них, λ_0^i — константы скорости самоаннигиляции атомов позитрония. Общее решение системы (1) для o -Ps при учете малости $\lambda_0^3 = 7,1 \cdot 10^6$ сек⁻¹ по сравнению с остальными константами имеет вид:

$$R^3(t) = \frac{3}{4} P \left[\left(1 - \frac{\gamma}{\lambda_a + \gamma - \lambda_k} \right) \exp[-(\lambda_a + \gamma)t] + \frac{\gamma}{\lambda_a + \gamma - \lambda_k} e^{-\lambda_k t} \right]. \quad (2)$$

Аналогичное уравнение для синглетного позитрония таково:

$$\begin{aligned} R^1(t) &= \frac{1}{4} P \left[\left(1 - \frac{\gamma}{\lambda_a + \gamma - \lambda_k} \right) \exp[-(\lambda_a + \gamma + \lambda_0^1)t] + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\gamma}{\lambda_a + \gamma - \lambda_k} \exp[-(\lambda_k + \lambda_0^1)t] \right]. \end{aligned} \quad (3)$$

Соответствующие pick-off аннигиляции ^3Ps , интенсивность долгоживущей компоненты временного спектра и время жизни равны:

$$I_2 = \frac{3}{4} P \left(1 - \frac{\gamma}{\lambda_a + \gamma - \lambda_k} \right); \quad \tau_2 = (\lambda_a + \gamma)^{-1}. \quad (4)$$

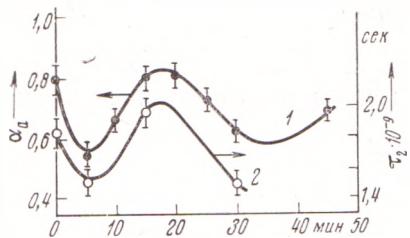


Рис. 1

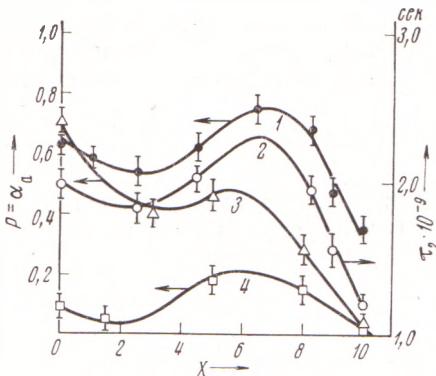


Рис. 2

Рис. 1. Изменение доли аморфной фазы α_a (1) и длительности τ_2 (2) — компоненты для о.ч. кварцевого стекла KCl в зависимости от времени прогрева в изотермических условиях при 1400°C

Рис. 2. Зависимости $P = \alpha_a$ от приведенного параметра X для кварцевого стекла KB, прогретого при 1400°C ($\text{IX} = 10$ час.) (1), изменение τ_2 -компоненты временного спектра этого же стекла (2), стекла KB, подвергнутого уплотнению ($\text{IX} = 10$ $\rho = 22$, $\text{г}/\text{см}^3$) (3) и литиевоалюмосиликатного стекла, выдержанного при 670° ($\text{IX} = 50$ час.) (4)

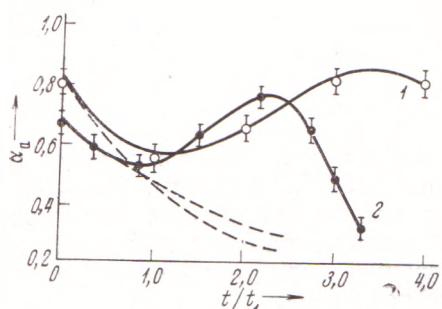


Рис. 3

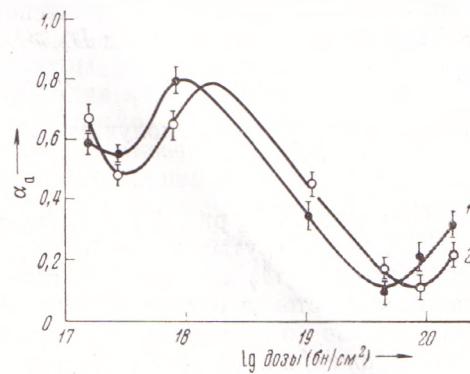


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости $\alpha_a (t/t_1)$ для стекол КСГ (1) и KB (2); сплошная кривая рассчитана при оптимальных коэффициентах c_i , n многочлена вида (16), штриховые кривые — приближение Колмогорова — Ерофеева

Рис. 4. Качественный вид зависимости α_a от дозы облучения быстрыми нейтронами кварцевых стекол КИ (1) и KB (2)

Интенсивность же узкой компоненты углового распределения аннигиляционных квантов, возникающей при распаде ${}^1\text{Ps}$:

$$I_N = \lambda_0^{-1} \int_0^\infty R^1(t) dt = \frac{1}{4} P \frac{\lambda_0^{-1}}{\lambda_\kappa + \lambda_0^{-1}} \frac{\gamma + \lambda_\kappa + \lambda_0^{-1}}{\gamma + \lambda_\kappa + \lambda_0^{-1}}. \quad (5)$$

Так как τ_2 -компоненты четко разрешаются во всех экспериментальных спектрах, то можно положить $\lambda_\kappa \gg \lambda_a + \gamma$. Это позволяет значительно упростить формулы (5) и (4). Имеем:

$$I_N = \frac{1}{4} P; \quad I_2 = 3I_N \left(1 + \frac{\gamma}{\lambda_\kappa} \right) \approx 3I_N. \quad (6)$$

Сравнение экспериментальных параметров I_2 и I_N показывает, что в пределах ошибок опытов равенство $I_2 = 3I_N$ действительно имеет место для всех изученных стекол как исходных, так и подвергнутых внешним воздействиям.

Распределение позитронов, образующих атомы Ps, равномерно по всему объему стекла, так как их энергия при этом должна быть больше 1–2 эВ⁽⁶⁾. Поэтому вероятность образования позитрония равна:

$$P = \frac{m_a}{M} p_a = \alpha_a p_a, \quad (7)$$

где m_a — масса аморфной фазы, M — масса стекла, p_a — удельная вероятность образования Ps (близка к единице); через объемную долю аморфной фазы определяется так:

$$P = (1 - k V_k) p_a = \left(1 - k \frac{4}{3} \pi r_k^3 \right) p_a. \quad (8)$$

Здесь k — концентрация кристаллических областей, V_k — объем одной такой области. Функциональную зависимость τ_2 от k можно получить с помощью формулы Смолуховского⁽⁷⁾:

$$\gamma = 4\pi (r_{Ps} + r_k) (D_{Ps} + D_k) k \omega, \quad (9)$$

где r_{Ps} , r_k — размеры атома Ps и кристаллической области, D_{Ps} и D_k — соответствующие коэффициенты диффузии, а $\omega \sim \lambda_k / (\lambda_k + \beta)$ (β — скорость выхода Ps из кристаллической фазы) — вероятность аннигиляции позитрона в кристаллической фазе, постоянная для данной области. Предполагая, что все области кристаллической фазы (а также и аморфной) подобны и учитывая, что $r_k \gg r_{Ps}$ и $D_{Ps} \gg D_k$, формулу (9) можно записать так:

$$\gamma \sim \text{const } k r_k. \quad (10)$$

Подставляя (10) в (4), получим:

$$\tau_2^{-1} = \lambda_a + \text{const } k r_k. \quad (11)$$

Как следует из рис. 1 и 2, изменения P и τ_2 для кварцевых стекол КВ и КСГ, подвергнутых термообработке при 1400°С, симбатны. В соответствии с (8) и (11) этот факт объясняется тем, что при происходящей кристаллизации стекол размер областей кристаллической фазы изменяется незначительно по сравнению с их концентрацией (при этом $p_a = \text{const}$ в силу предположения о подобии областей аморфной фазы).

Вероятность перехода кванта структуры вещества μ в новое агрегатное состояние определяется так⁽⁸⁾:

$$W(\alpha_k) = C_0 \exp \left(\frac{\Phi_1 - \Phi_2}{kT} \alpha_k \mu \right), \quad (12)$$

где Φ_1 , Φ_2 — удельные термодинамические потенциалы двух агрегатных состояний среды, $\alpha_k = m_k / M$ — относительное количество метастабильной кристаллической фазы. Если при данной температуре разность потенциалов положительна, то переходу препятствуют только кинетические силы среды и $\alpha_k = \alpha_k(t)$. Для фиксированной температуры коэффициент $K = \frac{\Phi_1 - \Phi_2}{kT} \mu = \text{const}$ и изменение удельной вероятности перехода

$Q = [W(\alpha_k) / C_0]^{-k} = e^{\alpha_k}$ за единицу времени равно:

$$q(t) = dQ(t) / dt = e^{\alpha_k} d\alpha_k / dt. \quad (13)$$

После интегрирования (11) соответственно получим:

$$\ln [F(t)] = \alpha_k(t) = 1 - \alpha_a(t), \quad (14)$$

где функция $F(t) = \int_0^{t_{kp}} q(t) dt$ зависит от выбора конкретной модели процесса кристаллизации. При малых α_k в случае реакций полимеризации и перехода одной твердой фазы в другую для времени $t / \theta \ll 1$ (θ — время распа-

да половины всех первоначальных зародышей новой фазы) $F(t)$ имеет вид ^(9, 10):

$$F(t) = -ct^n. \quad (15)$$

Функция вида (15) при малых t достаточно хорошо описывает экспериментальные кривые $\alpha_a(t)$ (рис. 3). Но при $t/t_1 \gg 1$ (t_1 — время, соответствующее первому минимуму кривых $\alpha_a(t)$) согласия уже не наблюдается. Как отмечается Белькевичем ⁽¹¹⁾, этот факт означает нарушение условия $t/\theta \ll 1$ (отсюда можно сделать вывод, что $t_1 \approx \theta$) вследствие пренебрежения действием коллективных сил среды и предполагается, что для описания процесса необходимо использовать функцию более сложного вида:

$$F(t) = c_1 t^n - c_2 t^{n+1}. \quad (16)$$

Так как в нашем случае (кристаллизация кварцевого стекла) экспериментальные функции $\alpha_a(t)$ при $t=0$ отличны от единицы, что указывает на начальную упорядоченность структуры стекол и имеют по две ярко выраженные экстремальные точки, то простейшая функция из класса функций (16) должна иметь, по крайней мере, четыре члена

$$F(t) = c_0 + c_1 t^n - c_2 t^{n+1} + c_3 t^{n+2}. \quad (17)$$

Из рис. 3 видно, что при правильно подобранных коэффициентах такая функция довольно точно описывает экспериментальные кривые $\alpha_a(t)$. Можно заметить, что это приближение справедливо лишь для слабой зависимости коэффициентов от температуры и давления или (что равносильно с математической точки зрения) для медленного их изменения со временем (изопроцессы). Если нагрев происходит очень быстро, то меняются не только количественные параметры (коэффициенты), но и качественные характеристики (форма) кривой, описывающей изменение $\alpha_a(t)$. Для крупки стекла КСГ, в пределах точности измерений и расчета, процесс можно считать изотермическим. Действительно, как следует из сферически-симметричного решения уравнения теплопроводности, интервал времени полного прогрева крупки стекла до 1400° С равен ~ 75 сек., что много меньше t_1 .

Необходимо отметить, что функция вида (17) достаточно точно описывает происходящие при термообработке процессы кристаллизации оптического фторсиликатного и литиевоалюминосиликатного стекол (рис. 2). Кроме того, концентрационные зависимости аморфной фазы кварцевых стекол от степени уплотнения, дозы облучения быстрыми нейтронами имеют однотипный ярко выраженный экстремальный характер и могут быть также аппроксимированы этой функцией при замене времени прогрева на приведенный параметр (рис. 2 и 4). Это свидетельствует об общем механизме процесса кристаллизации стекол при всех изученных воздействиях.

Авторы выражают глубокую благодарность группе В. П. Шантаровича ИХФ АН СССР за проведение съемки временных спектров аннигиляции позитронов и внимание к работе.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Московский государственный
педагогический институт

Поступило
8 V 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Д. Цыганов, А. З. Варисов и др., ФТТ, 11, 2079 (1969). ² В. И. Гольдманский, Т. А. Солоненко, В. П. Шантарович, ДАН, 151, 608 (1963).
- ³ В. П. Прянишников, Система кремнезема, Л., 1971. ⁴ Р. Коломбино, J. Degengot et al., Nuove Cemento, 18, 632 (1960). ⁵ Г. М. Бартенев, В. П. Прянишников и др., Тр. IX Международн. конгресса по стеклу, Франция, сентябрь, 1971, стр. 119. ⁶ А. Оге, Univ. Berg. Arb. Naturwit. Rekke, № 9 (1949).
- ⁷ В. И. Гольдманский, Физическая химия позитрона и позитрония, «Наука», 1968.
- ⁸ Г. М. Бартенев, Докторская диссертация, МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1946.
- ⁹ А. Н. Колмогоров, Изв. АН СССР, ОХН, 1937, № 3. ¹⁰ Б. В. Ерофеев, Изв. АН БССР, № 4 (1950). ¹¹ П. И. Белькевич, Изв. АН БССР, № 3 (1950).