

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 литиевоалюмосиликатного 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:

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

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 $\lambda_0^3 = 7,1 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$ по сравнению с остальными константами имеет вид:

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

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:

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

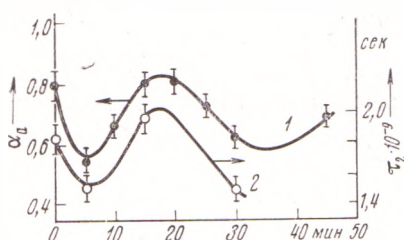


Рис. 1

Рис. 1. Изменение доли аморфной фазы α_a (1) и длительности τ_2 (2) — компоненты для о.ч. кварцевого стекла КС1 в зависимости от времени прогрева в изотермических условиях при 1400°C

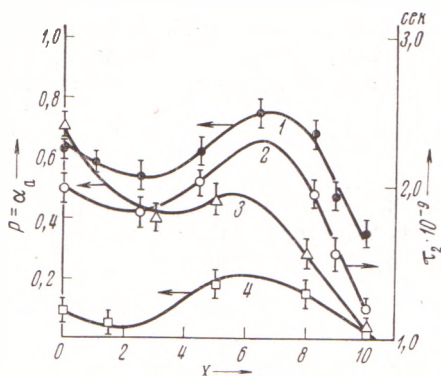


Рис. 2

Рис. 2. Зависимости $P=\alpha_a$ от приведенного параметра X для кварцевого стекла КВ, прогретого при 1400°C ($IX=10$ час.) (1), изменение τ_2 -компоненты временного спектра этого же стекла (2), стекла КВ, подвергнутого уплотнению ($IX=10$ р — 22 , г/см³) (3) и литиевоалюмосиликатного стекла, выдержанного при 670° ($IX=50$ час.) (4)

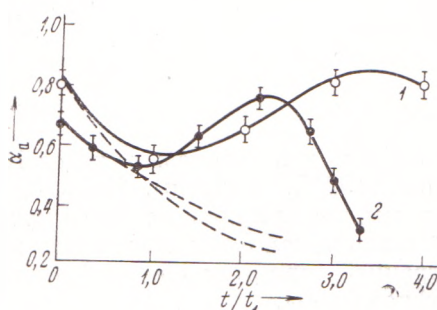


Рис. 3

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

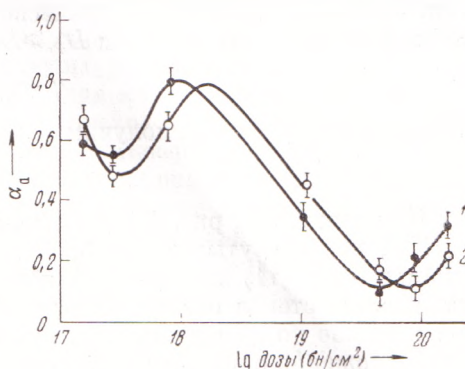


Рис. 4

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

Интенсивность же узкой компоненты углового распределения аннигиляционных квантов, возникающей при распаде ^4Ps :

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

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

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

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 позитрония 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 $F(t) = \int_0^{t_{кр}} q(t) dt$ 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°C 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 литиевоалюмосиликатного 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

Поступило
8 V 1973

Московский государственный
педагогический институт

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Д. Цыганов, А. З. Варисов и др., ФТТ, 11, 2079 (1969). ² В. И. Гольданский, Т. А. Солоненко, В. П. Шантарович, ДАН, 151, 608 (1963).
- ³ В. П. Прянишников, Система кремнезема, Л., 1971. ⁴ R. Colombo, J. Degregori et al., Nuove Cimento, 18, 632 (1960). ⁵ Г. М. Бартнев, В. П. Прянишников и др., Тр. IX Международн. конгресса по стеклу, Франция, сентябрь, 1971, стр. 119. ⁶ A. Oge, Univ. Berg. Naturwit., Rekke, № 9 (1949).
- ⁷ В. И. Гольданский, Физическая химия позитрона и позитрония, «Наука», 1968.
- ⁸ Г. М. Бартнев, 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).