

А. Н. СТРЕЛЕЦКИЙ, П. Ю. БУТЯГИН

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И АДСОРБЦИЯ ПРИ ПЕРЕСТРОЙКЕ
СВЕЖЕЙ ПОВЕРХНОСТИ РАСКОЛА КВАРЦА*(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 24 VII 1975)*

При расколе кварца более 95% работы, затраченной на разрушение, превращается в тепло. Часть рассеиваемой энергии выделяется, по-видимому, при стабилизации свежееобразованной поверхности: разрывы связей Si-O в зоне раскола сопровождаются экзотермической перестройкой приповерхностного слоя. Перестройка вызывает резкое снижение адсорбционной способности свежей поверхности раскола кварца ⁽¹⁾ и возбуждает люминесценцию. Анализ кинетики этих процессов и является предметом настоящего сообщения.

Порошок плавленого кварца ($S_0 = 10^3 \text{ см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) разрушали при комнатной температуре в стеклянной вибрационной микромельнице, герметично соединенной с вакуумной системой ⁽¹⁾. Во время разрушения измеряли интенсивность люминесценции (фотоумножитель ФЭУ-37, регистрация прибором ЭППВ60МЗ), параметры отдельных импульсов свечения (ФЭУ-37 и ФЭУ-36, осциллографы С-1-37 и С-1-11, постоянная времени до 10^{-8} сек.), хемосорбцию водорода (метод низкотемпературной адсорбции аргона).

Скорость роста поверхности в течение опыта практически постоянна и равна $22 \pm 2 \text{ см}^2 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$; отсюда скорость разрыва связей Si-O составляет $8 \pm 1 \cdot 10^{15} \text{ г}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ (площадка, приходящаяся на 1 элементарную ячейку SiO_2 , равна $14 \text{ \AA}^2$ ⁽²⁾).

При разрушении кварца в атмосфере водорода наблюдается хемосорбция H_2 . Зависимость скорости хемосорбции от давления H_2 показана на рис. 1а. При $P_{\text{H}_2} > 3$ тор скорость поглощения постоянна и близка к половине скорости разрыва связей.

Интенсивность люминесценции в процессе разрушения SiO_2 (см. рис. 1б) максимальна в вакууме и уменьшается с ростом давления. Спектр свечения характеризуется двумя максимумами, при 430 и 630 нм (измерено методом светофильтров). Выход люминесценции, по предварительным данным, выше чем 10^{-7} фотонов на разорванную связь. Свечение состоит из серии отдельных импульсов, которые частично перекрываются (рис. 2а). Частота следования импульсов соответствует частоте расколов отдельных частиц кварца при ударах шаров. Вспышка люминесценции при расколе отдельной частицы (или изломе пластинки) кварца показана на рис. 2б. Спад свечения как в вакууме, так и в атмосфере H_2 хорошо описывается экспоненциальным законом (см. рис. 3а). Характеристическое время спада свечения в вакууме ($\tau_{\text{вак}}$) равно $(1,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$ сек. В атмосфере водорода характеристическое время закономерно уменьшается по мере увеличения давления H_2 .

Зависимость скорости хемосорбции и интенсивности люминесценции от давления газа можно объяснить возникновением в момент раскола активных к адсорбции короткоживущих поверхностных центров, гибель которых возбуждает люминесценцию. При взаимодействии с газом центры стабилизируются. В вакууме все центры гибнут самопроизвольно и интенсивность люминесценции максимальна; при высоком давлении газа все центры участвуют в адсорбции и свечение гаснет.

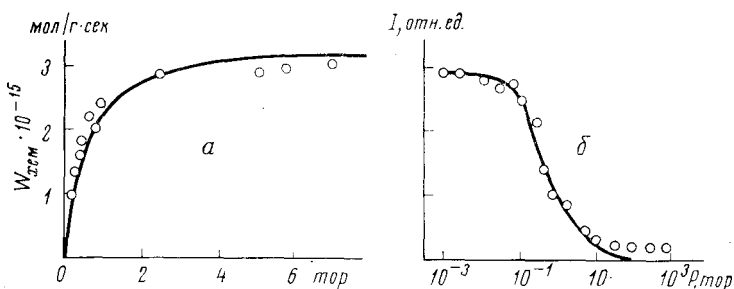


Рис. 1. Разрушение кварца в мельнице. Зависимость скорости хемосорбции (а) и интенсивности люминесценции (б) от давления водорода. Точки — эксперимент, сплошные кривые — расчет по уравнениям (6а), (6б)

Концентрация центров N определяется конкуренцией процессов их образования, гибели и взаимодействия с H_2 . Скорость каждого из них регистрируется независимым методом: скорость образования W_0 близка к скорости разрыва связей, скорость гибели

$$W_r = N/\tau \sim I \quad (1)$$

пропорциональна интенсивности свечения I , скорость хемосорбции

$$W_{\text{хем}} = \alpha K N P \quad (2)$$

где α — коэффициент прилипания, $K = \omega / \sqrt{2\pi m k T}$ ($\omega \approx 10^{-15}$ см² — сечение соударения, m — масса, $T = 300^\circ \text{K}$; для H_2 $K \approx 1 \cdot 10^6$ тор⁻¹). Следовательно,

$$dN/dt = W_0 - N/\tau_{\text{вак}} - \alpha K N P. \quad (3)$$

Далее, зная $N = N(t, P)$, получаем кинетические уравнения для всех рассматриваемых процессов: а) кинетика спада свечения при расколе отдельных частиц кварца (рис. 2 и 3а). В этом случае $N(0, P) = N_0$, а $W_0 = 0$. Тогда $I = \text{const} \cdot \exp(-t/\tau)$, где

$$\tau = (\tau_{\text{вак}}^{-1} + \alpha K P)^{-1} \quad \text{или} \quad \lg \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_{\text{вак}}} \right) = \lg \alpha K + \lg P. \quad (4)$$

Действительно, в соответствии с уравнением (4) тангенс угла наклона прямой на рис. 3б равен 1; небольшое отклонение заметно только при высоком давлении H_2 . Коэффициент прилипания при хемосорбции H_2 на свежей поверхности раскола кварца, по данным рис. 3б, равен $\approx 10^{-4}$; б) зависимость скорости хемосорбции и интенсивности люминесценции от давления H_2 (рис. 1). В этом случае начальное условие $N(0, P) = 0$ и из (3) следует

$$N = W_0 \tau \{1 - \exp(-t/\tau)\}; \quad \text{при } t \gg \tau \quad N = W_0 \tau \quad (5)$$

(при $t \gg \tau$, где $\tau \leq 10^{-2}$ сек., процесс можно рассматривать как стационарный). После подстановки (5) в (1) и (2) имеем:

$$W_{\text{хем}} = \alpha K W_0 \tau P, \quad (6a)$$

$$I = I_{\text{вак}} \tau / \tau_{\text{вак}}. \quad (6б)$$

Сплошные кривые на рис. 1 построены по уравнениям (6). При расчетах использованы значения $\tau(P)$ и α , полученные при измерениях кинетики спада свечения (случай а), (рис. 2 и 3).

Как видно, результаты трех серий независимых измерений кинетики люминесценции и адсорбции удовлетворительно согласуются между собой и подтверждают гипотезу о появлении на свежей поверхности раскола кварца активных центров, концентрация которых достигает 10^{14} см⁻², а время жизни в вакууме близко к 10^{-2} сек. Коэффициент прилипания при взаимодействии центров с $H_2 \approx 10^{-4}$, т. е. энергия активации хемосорбции меньше 0,25 эв. Возникновение активных центров, концентрация которых

соизмерима с числом поверхностных атомов, естественно связать с разрывами $\text{Si}-\text{O}$ связей при расколе кварца, а их самопроизвольную гибель — с перестройкой свежей поверхности раскола.

Следует отметить, что аналогичные явления обнаружены при расколе других гомеоплярных кристаллов (корунд, нитрид бора). Во всех случаях

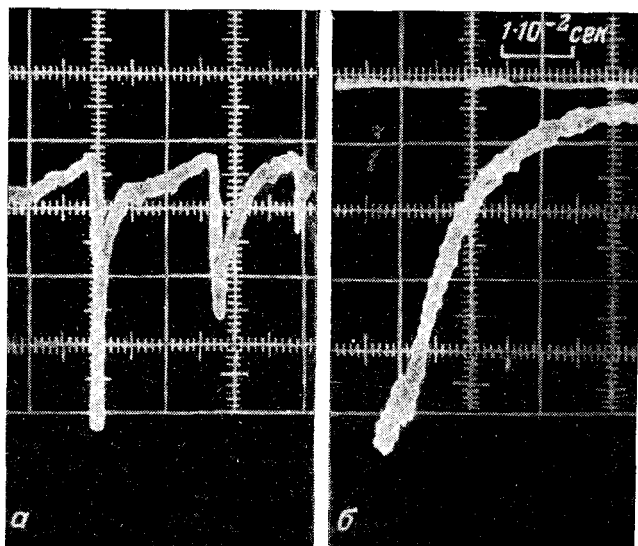


Рис. 2. Вспышки свечения при разрушении порошка кварца в мельнице: в вакууме (а) и расколе отдельной частицы ($P_{\text{H}_2}=0,1$ тор) (б)

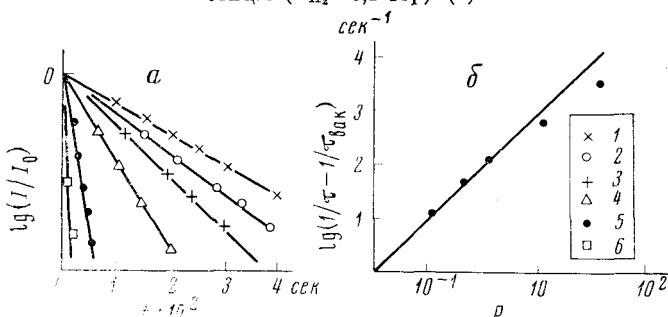


Рис. 3. а — кинетика спада свечения при расколе отдельных частиц кварца в вакууме (1) и в водороде (2–6). $P_{\text{H}_2}=0,1$ (2), 0,46 (3), 1,2 (4), 12 (5), 120 (6) тор; б — зависимость $\tau = \tau(P_{\text{H}_2})$ в соответствии с уравнением (4)

гибель активных центров не является единственным источником возбуждения люминесценции. Разрушение сопровождается газоразрядным свечением и слабой адсорбolumинесценцией. Кроме того, в момент раскола регистрируются короткие импульсы свечения ($\leq 10^{-8}$ сек.), обусловленные, по-видимому, выделением энергии (тепла) при сбросе напряжений во время роста трещины.

Авторы искренне благодарят А. В. Быстрикова за выполнение части адсорбционных измерений.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
23 VII 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ю. Н. Ярым-Агаев, П. Ю. Бутягин, ДАН, т. 207, 892 (1972). ² С. П. Жданов, А. В. Киселев, ЖФХ, т. 31, 2213 (1957).