

МИНЕРАЛОГИЯ

Н. Е. ВЕДЕНЕЕВА и Л. Г. ЧЕНЦОВА

ТЕРМИЧЕСКОЕ ВЫЦВЕТЕНИЕ ДЫМЧАТОГО КВАРЦА

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 30 X 1946)

Опытами последних лет⁽¹⁾ найдено, что искусственная дымчатая окраска кварца, в отличие от природной, имеет свойства заметно изменять упругие константы изделий из пьезокварца, чем уже пользуется практика⁽¹⁾. Способность окрашиваться в дымчатый цвет связана с условиями образования кристаллов кварца и создается за счет примесей, захваченных во время роста в ничтожных концентрациях^(1, 6). Примером может служить помещаемая здесь таблица с данными неопубликованных опытов Г. Г. Леммлейна и одной из нас по облучению образцов бесцветного кварца разных генетических типов.

Тип кварца	Температура образования, °С	Число образцов			
		Окрашивание			
		сильное	среднее	слабое	никого
Магматический (граниты и кварц-порфиры)	> 575	4	—	2	3
Пегматиты (средние фазы)	< 575 > 300	5	5	—	—
Пегматиты (последние фазы)	~ 300	—	9	1	—
Низкотемпературный	< 300	—	—	1	6

Для α -кварца определяющую роль играет температура и минерализация растворов SiO_2 . Для кристаллов из магмы захват и сохранение в решетке при $\beta - \alpha$ -превращении нужных примесей зависит, повидимому, от случайных, привходящих обстоятельств⁽³⁾.

Доказано, что природное окрашивание вызывается наличием радиоактивных примесей⁽⁶⁾, т. е. что для него характерны, в отличие от искусственного, весьма малая интенсивность и весьма большая длительность облучения (а также наличие α -лучей). Спектры обеих окрасок одинаковы⁽¹⁾.

Различие, указанное вначале, а также отмечаемое в литературе различие температур начала выцветания ($\sim 220^\circ$ и 180°C) дают иногда повод думать, что центры естественной и искусственной окрасок по природе различны⁽¹⁾. Больше ясности в этот вопрос должно внести измерение скоростей изотермического выцветания. Такие опыты проведены нами пока для ряда природных образцов.

Мерой потери центров окраски служило уменьшение оптической плотности D_λ в видимом спектре, что всегда закономерно для обыкновенной волны⁽⁷⁾. В случае необыкновенной, а также при измерениях

в неполяризованном свете устойчивость кривой абсорбции контролировалась в течение опыта.

Кривые рис. 1, полученные — одна в процессе нагревания, другая при охлаждении образца до комнатной температуры, — показывают, что перерывы во время нагревания позволяют затем вернуться к прежнему значению D_λ . Обе кривые дают согласную картину. По ряду причин, а особенно потому, что в этом случае можно сравнить между собою выцветание многих образцов и отдельных их участков при совместном нагревании, мы в дальнейшем ограничивались только промерами после охлаждения.

Для измерений служил фотометр Пульфриха с добавочными деталями — электропечью, приспособлением для точной установки на за-

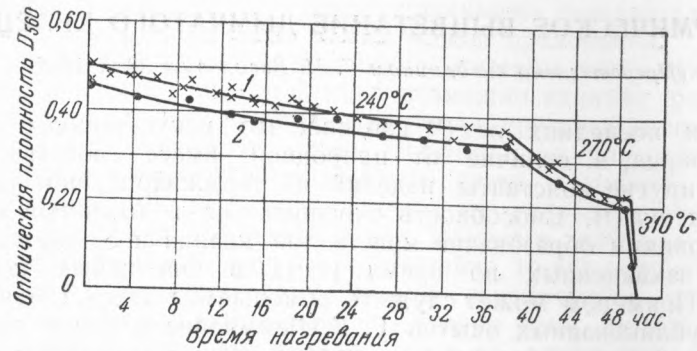


Рис. 1. Изотермы выцветания при трех температурах: 1 — по данным для нагретого, 2 — для холодного состояния

данный участок образца, поляроидами и т. п. Измерено около 160 кривых поглощения и ~50 кривых выцветания. На одной большой (6 см²) плоско-параллельной пластинке испытано 23 участка. Исследовано всего 9 образцов кварца.

Полученный опытный материал в основном сводится к следующему:

1. Относительные скорости изотермического выцветания для заданной температуры, вообще говоря, различны для разных кристаллов, для соседних участков одного кристалла и для разных моментов нагревания.

Эти скорости не связаны простой зависимостью с концентрацией центров окраски. Примером служит уже упоминавшаяся большая пластинка. Кривые D_{560} двух участков ее (рис. 2, 1) через 13 часов нагревания при 240° С пересеклись, и более темный вначале участок стал затем более светлым (для других λ картина идентична).

2. На многих кривых выцветания имеются участки с ясно выраженной прямолинейной зависимостью $\lg D_\lambda$ от времени, как в случае, приведенном на рис. 2 (для трех длин волн). Параллельность прямых (неполяризованный свет) указывает на неизменность спектра при выцветании.

3. В ряде случаев ход кривой на некоторых ее участках, включая те, где распад идет по экспоненте, вполне удовлетворительно воспроизводится уравнением: $D_\lambda = D_1 e^{-a_1 t} + D_2 e^{a_2 t}$, причем обычно $a_1/a_2 \geq 10$.

4. Ни в одном случае не найдено указаний на бимолекулярную реакцию распада.

5. В самом начале нагревания до температуры 220° С с последующим немедленным охлаждением до комнатной уменьшение D_λ несоизмеримо велико в сравнении с дальнейшим уменьшением в процессе изотермического выцветания при $t = 220^\circ$. У некоторых образцов ясно-

заметна потеря центров окраски уже при 180°C (начало выцветания искусственной окраски).

6. Для тех интервалов, где распад идет по экспоненте, скорость выцветания при повышении температуры (рис. 1) растет в первом приближении по гиперболе второго порядка.

По поводу полученных нами результатов мы считаем небесполезным высказать некоторые соображения, основываясь на известном нам опытном материале — литературном и собственном.

Выцветание дымчатой окраски кварца, несомненно связанной с наличием дефектов в его решетке, имеет много родственных черт с фосфоресценцией кристаллофосфоров, хотя протекает по закону

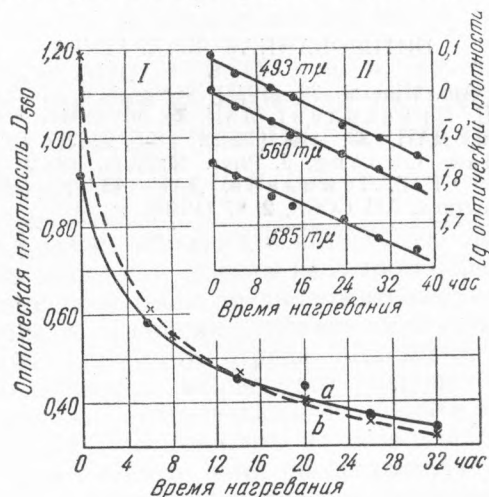


Рис. 2. I — изотермы выцветания двух близких участков кристалла, II — интервал изотермы с прямолинейной зависимостью $\lg D_{\lambda}$ от времени

мономолекулярной реакции. Ответ на вопрос о природе этой окраски следует поэтому искать в поведении возбужденных электронов в решетке, обогащенной энергией, тем более, что в дымчатом кварце явления поглощения и выцветания, с одной стороны, катодо- и термолюминесценции — с другой — сплетаются в одно, пока неразделимое целое*. Поскольку термически разрушающаяся окраска устойчива в отношении ультрафиолетовых лучей⁽⁵⁾, трудно приписать способность поглощать свет возбужденным электронам основной решетки; эти трудности отпадают, если отнести процессы поглощения к участкам решетки вокруг атомов примеси. Здесь возможно ожидать сильную деформацию кремнекислородных тетраэдров полем возбужденного электрона и связанную с ней иную схему их энергетических уровней.

Так как термолюминесценция при выцветании даже очень темных природных морионов слабо выражена, приходится думать, что обуславливающие создание центров окраски электроны находятся на добавочных уровнях, для которых превалирует вероятность превращения энергии возбуждения в тепловую, а не лучистую.

Наши опыты указывают на существование групп центров различной термической устойчивости, что вполне естественно, поскольку в процессе кристаллизации кварца могут быть захвачены весьма различные примеси. С этой точки зрения, а также в согласии с п. 6 не прихо-

* Очень интересна с точки зрения явлений в реальном кристалле окраска розового турмалина, вызванная ионом Mn⁺⁺⁺. Явления выцветания очень любопытны и лишь отчасти напоминают дымчатый кварц⁽⁸⁾.

дится пока отделять искусственную окраску от природной. Их температурные различия могут быть лишь количественного порядка и объясняться тем, что при слабости излучения и, надо думать, не нулевой скорости распада центров в природном кварце не может быть значительного накопления наименее устойчивых из них.

В связи с этим особенно загадочным представляется поведение искусственной окраски в отношении влияния ее на упругие связи в кристалле.

Институт кристаллографии
Академии Наук СССР

Поступило
30 X 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. Frondel, Am. Mineral., **30**, (1945), Symposium on Quartz Oscillator Plates, p. 416; p. 432. ² Е. В. Цинзерлинг, ДАН, **33**, 365 (1941). ³ Е. В. Цинзерлинг и Г. Г. Леммлейн, ДАН, **33**, 419 (1941). ⁴ Г. Г. Леммлейн, ДАН, **43**, 247 (1944). ⁵ Shin Piaw Choong, J. Phys. Radium, (8) **2**, 41 (1941); Proc. Phys. Soc., **57**, 49 (1945). ⁶ Г. Г. Леммлейн, ДАН, **45**, 272 (1944). ⁷ Н. Е. Веденеева, Тр. Лаб. кристалл. АН СССР, **2**, 87 (1940).