

МИНЕРАЛОГИЯ

Л. Г. ЧЕНЦОВА и Н. Е. ВЕДЕНЕЕВА

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПАДА КРАСЯЩИХ ЦЕНТРОВ
В КРИСТАЛЛАХ ДЫМЧАТОГО КВАРЦА**

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 9 III 1948)

Настоящее сообщение имеет в виду расширить экспериментальную базу для более обоснованных, чем до сих пор, суждений о природе окраски дымчатого кварца. Поэтому мы ограничиваемся здесь выводами эмпирического характера, считая достаточно доказанным лишь то, что красящие центры приурочены к местам дефектов, вызванных атомарно диспергированными примесями в решетке кварца.

Кристаллы кварца в природном и искусственно облученном состоянии исследовались в виде полированных плоско-параллельных пластинок. Как видно из данных табл. 1, мы старались по возможности разнообразить исследуемый материал.

Таблица 1

№ обраща	Месторождение	$k_{\text{о прир}}$ 560 шц	$k_{\text{о иск}}$ 580 шц	$\frac{k_{\text{о прир}}}{k_{\text{о иск}}}$	d , мм	Примечания
1	Гориха	Бесцв.	0,51	0	1,84	*
2	Майдан Тал	0,05	0,53	0,10	3,01	*
3	Мурзинка (Урал)	0,33	0,78	0,42	2,01	*
4	Волянь	0,27	0,42	0,65	6,07	
5	Мурзинка (Урал)	0,21	0,23	0,91	3,62	
I	Волянь	0,28	1,02	—	0,51	*
		0,28	1,06	0,26	0,51	$\alpha - \beta$
II	Волянь	0,29	0,52	—	0,51	*
		0,29	0,61	0,48	0,51	$\alpha - \beta$

Пометка * означает, что кристалл облучен в 1939 г. (остальные — в 1947 г.). Условия облучения в 1939 и 1947 гг. одинаковы и гарантируют достижение насыщения (*). Пометка $\alpha - \beta$ обозначает, что образец перед облучением проведен через $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \beta$ -превращение.

Спектры поглощения природной и искусственной окраски кристалла дымчатого кварца в видимом спектре совпадают и при выцветании не меняются (1). Оказалось, что спектры кристаллов, облученных 8 лет тому назад, не перенесли изменений. На рис 1 для примера даны кривые абсорбции обеих волн (o и e) для одного из таких кристаллов. Данные получены разными лицами и на разных приборах. Толщина d исследованных образцов дана в табл. 1. Как и раньше (2), степень выцветания оценивалась изменением оптической

плотности D , измеренной ступенчатым фотометром. В табл. 1 даны начальные значения коэффициентов погашения для природной и искусственной окрасок каждого образца ($k_0 = D_0/d$ мм $^{-1}$) для $\lambda = 560$ м μ . Для построения кривых выцветания вычислялось по данным для 4–5 длин волн отношение k/k_0 , измеряющее концентрацию центров окраски для момента t в долях начальной. Изотермы построены в логарифмическом масштабе ординат.

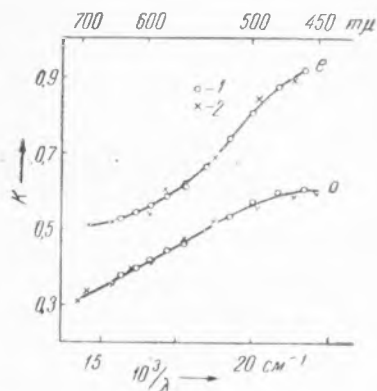


Рис. 1. Кривые абсорбции искусственно окрашенного кристалла в поляризованном свете: 1—спектрофотометр Кёниг-Мартенса, Н. Е. Веденеева, 1939 г.; 2—ступенчатый фотометр, Л. Г. Ченцова, 1947 г.

Образцы испытывались в идентичных условиях нагревания. Главное внимание уделено измерениям при $251 \pm 0,5^\circ$ С. В некоторых случаях после 60 час. нагревания температура печи поднималась до 274° и прослеживалось выцветание при этой температуре. Измерение D производилось не реже, чем через каждые 6 час.; с этой целью нагревание прерывалось и печь охлаждалась*. Определению изотермы предшествовало осторожное прогревание до 251° и немедленное охлаждение (всего около 2 час.). Часть центров (см. ниже) при этом распадалась, и изотермы начинаются поэтому со значений $k, k_0 < 1$.

На рис. 2 изотерма каждого образца помечена его номером (табл. 1) со знаком $+$ в случае природной окраски. Изотерм $+$ дано всего три (образец 1 по природе бесцветен, образец 2 почти бесцветен и из-

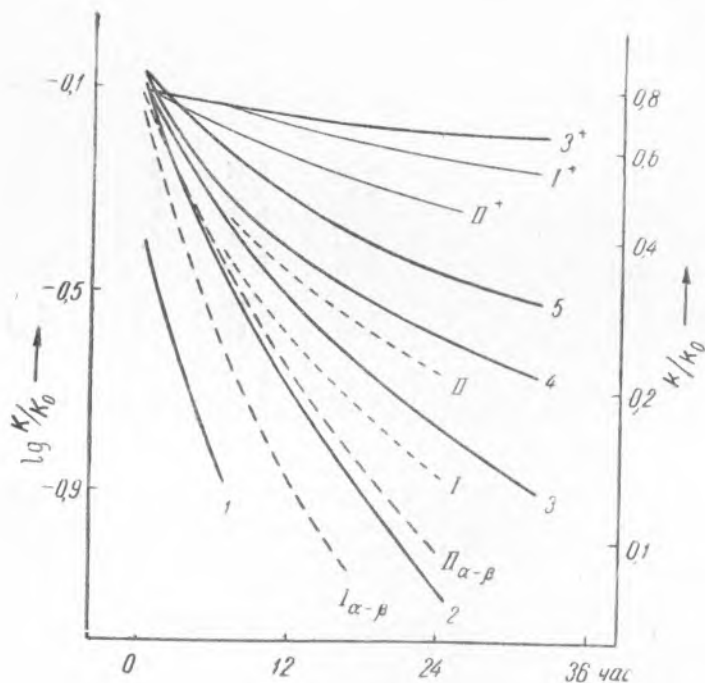


Рис. 2. Изотермы выцветания образцов с природной и искусственной окраской (табл. 1)

* Опыт (2) показывает, что эти перерывы не влияют на результат

мерения менее надежны; к образцам 4 и 5 мы вернемся дальше). Изотермы I и II обозначены пунктиром, чтобы указать, что они построены со внесением поправки*. Поэтому в табл. 1 для образцов I и II не указано значение $k_{0\text{прир}}/k_{0\text{иск}}$.

Рис. 2 и 4 показывают, что искусственная окраска кристалла выцветает всегда быстрее природной. Далее: изотермы 1—5 на рис. 2 располагаются в порядке последовательности их номеров в таблице, и указывают этим на функциональную связь скорости распада искусственных центров с отношением $k_{0\text{прир}}/k_{0\text{иск}}$ (образец 1 уже при предварительном нагревании теряет 60% начальной окраски). Возможно, что здесь играют роль крупные, повышающие степень дефектности решетки радиоактивные атомы, которые вызывают природную окраску (1, 3). В связи с таким предположением интересно отметить, что

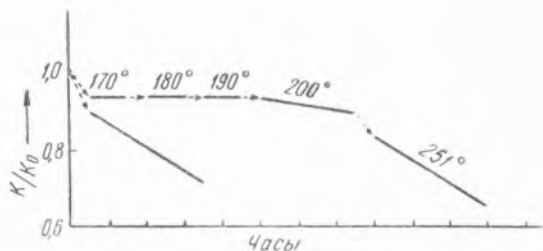


Рис. 3. Начальное выцветание при обычном и ступенчатом прогревании до 251° С

изотермы с пометкой $\alpha - \beta$ лежат ниже изотерм I и II: превращение образца в α -кварц с обратным переходом в β -модификацию увеличивает скорость выцветания искусственной окраски. Наряду с этим Е. В. Цинзерлинг (4) показал, что загрязненная примесями инертная решетка β -кварца при многократном повторении инверсии приобретает подвижность. Это свойство характерно для более чистых кристаллов, и, следовательно, при инверсии дефектность решетки снижается.

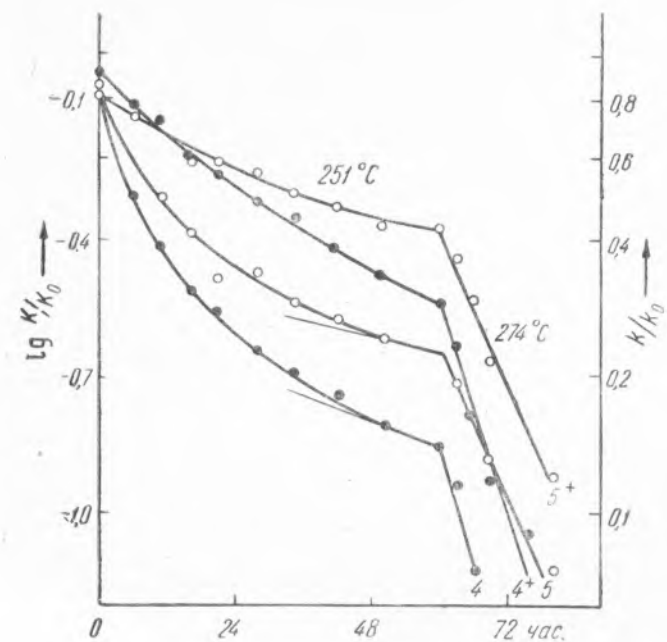


Рис. 4. Изотермы выцветания образцов 4 и 5 с поправкой на стабильные центры

На рис. 3 схематически приведены данные для обычного и более детального опытов по начальному прогреванию до $t=251^\circ$ (взяты два одинаково окрашенных соседних отрезка от искусственно окрашенной пластинки). Частичная потеря центров (6—8%) обнаружена уже при подъеме температуры до 170°. Нагревание при этой температуре (1 час) и два последующих часовых нагревания до 180° и 190° не вызвали дальнейших изменений, и только после 2-часового нагрева-

* С учетом на природную окраску, так как облучение в 1939 г. было, к сожалению, проведено без предварительного обесцвечивания. Без поправки изотерма I ложится между 1 и 5, а II — между 5 и 4.

ния при 200° обнаружено уменьшение оптической плотности (4—5%). Суммарная потеря центров близка к потере их параллельным образом после непосредственного подъема температуры до 251°. Изотермическое выцветание при этой температуре (6 час.) протекало в дальнейшем у обоих образцов одинаково. Трудно объяснить такую картину, не допуская наличия довольно четко разграниченных в отношении их стабильности центров окраски.

На рис. 4 приведены изотермы образцов 4 и 5 в их полном виде, т. е. для 60 час. нагревания при 251° и 20 час. при 274°. По оси ординат нанесены значения $\log \frac{K}{K_0} = \frac{k - k_c}{k_0 - k_c}$, где k_c обозначает коэф-

фициент погашения, относящийся к группе центров, скорость распада которых при 251° можно считать равной нулю. Поправка k_c определялась — по чисто эмпирическим соображениям — путем нагревания испытанного образца в течение 1 часа при температуре около 300° и последующего измерения $D_c = k_c d$. Таким образом, изотермы рис. 4 (251°) можно считать относящимися только к таким центрам, в число которых не входят ни быстро отмирающие при начальном прогревании до этой температуры, ни те, что имеют заметную скорость распада только при более высоких температурах.

Изотермы для 274° у каждого из образцов в пределах погрешностей опыта представлены двумя параллельными прямыми, указывающими на одинаковую скорость распада по экспоненте. Последнее можно сказать и о конечных участках изотерм для 251°.

Таблица 2

№ образца	Месторождение	Окраска	τ_1 , час.	τ_2 , час.	A	B
4	Волынь . . .	Природн.	60	7 0	0,94	0 06
		Искусств.	60	7 0	0,44	0 56
5	Мурзинка .	Природн.	140	10	0,77	0,23
		Искусств.	140	10	0,40	0,60
6	Волынь . . .	Природн.	140	10	1,00	—
		Искусств.	140	10	0,19	0,81
7	Волынь . . .	Искусств.	60	10	0,17	0,83

Прямолинейные участки изотерм встречались нами не раз (2). Исходя из этого факта и допуская, согласно ранее сказанному, наличие достаточно разграниченных по стабильности групп центров, мы попытались представить изотермы рис. 4 в виде суммы двух прямых, вычисленных на основе формулы $K/K_0 = Ae^{-t/\tau_1} +$

$+ Be^{-t/\tau_2}$, где τ_1 имеет одинаковое значение для каждой пары изотерм, задаваемое наклоном их конечных участков, а $A + B = 1$. Оказалось, что вычисление очень хорошо согласуется с опытом при следующих значениях ($\pm 10\%$) констант (табл. 2).

Чтобы придать картине больше убедительности, в таблице приведены аналогичные подсчеты для двух других образцов. Совпадение констант нельзя считать случайным (особенно в случае менее стабильной группы центров). Надо думать поэтому, что различия в скорости выцветания искусственной и природной окраски кристалла кварца следует отнести за счет различий в относительных концентрациях небольшого числа групп центров разной стабильности.

Институт кристаллографии
Академии Наук СССР

Поступило
7 III 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Е. Веденеева, Тр. Лаб. кристаллогр. АН СССР, 2, 87 (1940).
² Н. Е. Веденеева и Л. Г. Ченцова, ДАН, 55, 441 (1947) ³ Г. Г. Леммлейн, ДАН, 45, 272 (1945). ⁴ Е. В. Цинзерлинг, ДАН, 57, 387 (1947).