

正电子淹没寿命谱学法检测石英片上 硬脂酸铅皂膜晶体 (LS) 质量

史子康 俞贤椿 郑桂英

(中国科学院福建物质结构研究所, 福州)

提要: 本文首次用正电子淹没寿命谱学法研究 LS 晶体质量。发现膜制备工艺对质量影响很大, 并分析了影响质量的原因。最后提出了合理的热处理是提高 LS 晶体质量的一个途径。

Determine quality of laser stearate soap film crystal (LS) on the quartz slice by means of the positron annihilation life spectroscopy

Shi Zikang, Yu Xianchun, Zheng Guiying

(Fujian Institute of Material Structure, Academia Sinica)

Abstract: In this paper is first reported determination of quality in the LS soap film crystal by means of the positron annihilation life spectroscopy and its result, found technology to make soap film have influence on it, pointed out just heat treatment is a method to improve film quality.

一、方法原理

硬脂酸铅 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COO}]_2\text{Pb}$ 晶体是在石英片上一层层直链硬脂酸铅单分子“有序”地叠加而成。相邻层的 CH_3 端相接, Pb 端相接, 两层间距是 $50 \pm 1 \text{ \AA}$, 构成似晶格, 如图1所示。

常将单分子“有序”叠加90层, 皂膜厚度近 $3.6 \mu\text{m}$ 。X射线衍射法难于对它内部的微观和亚微观缺陷进行检测并给出定量结果。

正电子淹没寿命谱仪中采用的放射源是 ^{22}Na 。它放射出连续的 e^- 谱, 最大能量是 0.54 MeV 。因此, 当 ^{22}Na 的正电子入射到皂膜晶片上时, 有一部分能量较低的正电子经慢化后被皂膜吸收并淹没, 剩下的部分在石英片上淹没。

设正电子入射到膜上被皂膜吸收后淹没的份额为 α ，正电子在样品中淹没数目就是它在皂膜和石英片中对应的淹没数目的总和。于是

$$\sum_i^3 I_i \Gamma_i \exp(-\Gamma_i t) = \alpha \sum_i^3 I_i^a \Gamma_i^a \exp(-\Gamma_i^a t) + (1-\alpha) \sum_i^3 I_i^b \Gamma_i^b \exp(-\Gamma_i^b t)$$

式中， Γ_i 、 I_i 是样品正电子淹没寿命谱中 i 成分的淹没率及其对应的强度； Γ_i^a 、 I_i^a 、 Γ_i^b 、 I_i^b 是皂膜及石英片中与其对应的正电子淹没参数。

当

$$I_i \Gamma_i \exp(-\Gamma_i t) = \alpha \sum_i^3 I_i^a \Gamma_i^a \exp(-\Gamma_i^a t) + (1-\alpha) I_i^b \Gamma_i^b \exp(-\Gamma_i^b t) \quad (i=1, 2, 3) \quad (1)$$

时，上式必然成立。对(1)式进行积分，并考虑 $t > 0$ 时(1)式成立的结果，获得：

$$\begin{cases} I_i = \alpha I_i^a + (1-\alpha) I_i^b \\ I_i \Gamma_i = \alpha I_i^a \Gamma_i^a + (1-\alpha) I_i^b \Gamma_i^b \end{cases} \quad (i=1, 2, 3) \quad (2)$$

在测量时，满足物理条件 $\sum_i^3 I_i = 1$ 、 $\sum_i^3 I_i^a = 1$ 、 $\sum_i^3 I_i^b = 1$ 时， $\sum_i^3 I_i = 1$ 必然满足。(2)式的物理

含义是，在 e^+ 淹没寿命谱中，样品的 i 成分强度由皂膜及石英片的 i 成分强度组成，样品中 i 成分单位时间内正电子淹没数目等于皂膜及石英片中 i 成分单位时间内淹没数目总和^[1]。

通过大量的膜的 e^+ 淹没参数处理，发现 τ_m^a 仅存在两种可能的极小值，即

$$d\tau_m^a = 0 \text{ 或 } d(\alpha\tau_m^a) = 0 \quad (3)$$

式中， τ_m^a 是代表皂膜的平均寿命。

(2)、(3)式是本文求解皂膜晶体中 e^+ 淹没参数唯象理论近似方程式。由于(3)式是未经严格推导出来的结果，因此会产生方法误差。方法误差 δ 可用下式表示：

$$\delta = \left\{ \sum_i^3 I_i \tau_i - \left[\alpha \sum_i^3 I_i^a \tau_i^a + (1-\alpha) \sum_i^3 I_i^b \tau_i^b \right] \right\} / \sum_i^3 I_i \tau_i < 0$$

式中， $\tau_i = 1/\Gamma_i$ 、 $\tau_i^a = 1/\Gamma_i^a$ 、 $\tau_i^b = 1/\Gamma_i^b$ 。如果 $|\delta|$ 过大，此方法不能使用。实验表明，对90分子层的皂膜晶体 $|\delta| < 5\%$ 。

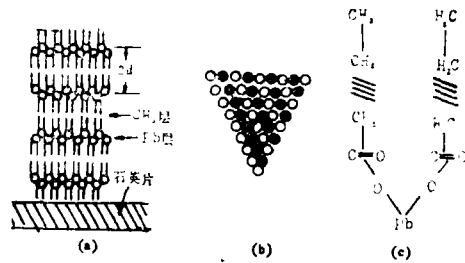


图1 (a)侧视图 (b)平视图 (c)分子结构

二、样品制备^[3]

将醋酸铅溶在高纯度的无离子水中，控制合适的 Pb^{++} 浓度和pH值，并装在溶液槽中。控

制水温至 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ，将溶于正己烷中的硬脂酸，用注射器均匀地滴在水溶液表面。有机溶剂在液面迅速扩展并挥发，硬脂酸分子与醋酸铅化合，铅离子重朝下， CH_3 端轻朝上，形成“整齐”站游在水溶液面上的硬脂酸铅单分子膜。为了尽量避免杂质引入，所用的原料均采用光谱纯。

把经过仔细清洗的厚度为0.5mm的单面抛光的石英片浸入铅皂溶液，然后将槽尾端吊有一定量砝码的浮栅柱打开，使膜压缩到最小面积时皂膜表面张力为最佳值。启动装有石英片的升降机构，控制速度在一定的范围内，使硬脂酸铅分子膜连续、均匀地附着在石英片的光滑面上，重复90次，在石英片上获得90分子层的LS晶体。

三、样品测量及结果

将555Bq的 ^{22}Na 无载体放射源溶液滴在单层Mylar膜上，用红外灯烘干后，粘贴在成圆饼形的0.5mm厚的有机玻璃上，圆饼形有机玻璃正中央有 $\phi 5\text{mm}$ 的圆孔， ^{22}Na 放出的 β 射线几乎全部可以从圆孔内穿出。 ^{22}Na 与样品之间形成夹心排列，并放在成直线的两探头之间。探头相对样品成 2π 立体角测量。 ^{22}Na 源斑为 $\phi 2\text{mm}$ 。仪器对 ^{60}Co 瞬发 γ 射线符合分辨率290ps。样品的正电子淹没寿命谱用多指数程序拟合。

在皂膜晶体形成中有可能会出现膜层不均匀及实验条件的差别而造成的误差，为此，将已成膜的石英片沿中央切成两片，作为夹心测量的一对样品。放射源紧贴膜面测一次，然后把此对样品放在洗液中温泡24h，石英片表面的皂膜完全脱落，经清洗后烘干，再将石英片的光滑面贴在源上，又录一次 e^+ 淹没寿命谱。经拟合计算后获得两组 e^+ 淹没参数 I_i, τ_i 及 I_i^b, τ_i^b 。利用方程式(2)、(3)，计算出皂膜中的 e^+ 淹没寿命谱学参数 $^{[2]}$ ，列在表1中。表中4个样品均在相同的温度下进行录谱。制备1*、2*皂膜晶体时，工艺及生长条件略有差别。2*是将2₁*样品放在马福炉中 $T = 140^\circ\text{C}$ 恒温2h，然后，以均匀的速率经4h降到 $T = 22^\circ\text{C}$ 。2₃*样品是将2₂*样品再在 $T = 140^\circ\text{C}$ 恒温2h，然后，从马福炉中取出，在空气中急剧降到室温 22°C ，经过热处理发现在皂膜表面出现了许多黄斑。

表1 硬脂酸铅皂膜中 e^+ 淹没寿命谱学参数实验结果

No	T_1^a (ns)	T_2^a (ns)	T_3^a (ns)	I_1^a (%)	I_2^a (%)	I_3^a (%)	τ_m^a (ns)	τ_f^a (ns)
1	0.0620	0.4415	3.0404	37.16	34.45	28.40	1.038	0.146
2 ₁	0.0976	0.8193	2.9358	32.28	31.13	36.58	1.361	0.262
2 ₂	0.0934	0.9636	2.8163	42.96	25.21	31.83	1.179	0.201
2 ₃	0.1444	0.4344	1.8101	42.26	33.70	24.04	0.644	0.261

四、结果分析

用三态唯象理论建立的 τ_f 关系式时，假定金属晶体内部存在空位和空洞，并认为空位、空洞是真空的，于是推出晶格原子及自由电子对 e^+ 的自由淹没率 $\tau_f = (I_1 T_1^{-1} + I_2 T_2^{-1} + I_3 T_3^{-1})^{-1}$ 。如果空洞内不是真空，而是填有中性物质，那么， e^+ 在洞中遇到电子几率增加

了, 寿命 T_3 就要减小, 从而 τ_f 减小。因此, τ_f 反映了单位体积的晶体中与 e^+ 相对速度远远小于1的电子数目多少。若包裹的物质越多, τ_f 越小。在1*、2₁*样品中, $\tau_f^\circ(1^*) < \tau_f^\circ(2_1^*)$ 。1*的单位体积的皂膜所包裹的中性物质数大大越过2₁*。由图1可知, 两层单分子层CH₃端的交界处是靠范德瓦尔斯力相互作用。Pb端交界处, Pb⁺⁺最外层S壳层电子可构成金属键, 因此Pb端交界处层间结合力要比CH₃端强。硬脂酸铅分子浮游在水溶液面上时, 由于溶液分子热运动, 使得长链硬脂酸铅分子发生弯曲及左右摆动, 它们之间也不可能等间距。被捕捞到石英片上的硬脂酸铅分子, 由于液体向下流动, 会进一步发生弯曲。水溶液中水、未挥发的正己烷、没有参加反应的醋酸铅分子、醋酸根阴离子、铅、氢离子及其它杂质随着皂膜的捕捞, 很容易被包裹在扭曲的硬脂酸铅分子所构成的洞中, 当然, CH₃端层间也是它们的居存地。从而层与层之间的间距也会发生变化。X射线衍射中, 发现很难得到尖锐的衍射峰, 说明上述分析是正确的。

在每层的Pb端, 是属于离子键层。当捕捞时, 同一分子层中包裹了正离子后, 在离子键层区以缺少Pb⁺⁺给予电荷补偿, 于是在Pb端出现了Pb⁺⁺空位。硬脂酸铅分子的扭曲, 也造成了Pb⁺⁺不等距, Pb⁺⁺空位变得有大有小, 使得Pb⁺⁺面变得不平坦, 更有利进杂, 进杂后对邻近的Pb⁺⁺挤压, 使得已扭曲的长链分子进一步变形, 使空位由小变大, 变成洞, 同样会对水或其它杂质离子进行包裹。由上述分析, LS晶体包裹缺陷是相当严重的。1*、2₁*样品, 因为制膜工艺及生产条件的一些差别, 1*皂膜的包裹物中与 e^+ 相对速度远远小于1的电子数就比2₁*多了80%。平均寿命 τ_m° 大小与包裹物的种类有关, 如果包裹物本身是长寿命, 由于包裹的结果使得平均寿命变长, 显然2₁*样品包裹长寿命物质比1*多。正己烷就是一种长寿命成分较多的物质。由于1*样品包裹的物质比2₁*多, 单层分子膜内分子排列很不完善, 由此产生的空洞、空位、空位团对 e^+ 的捕获率要大得多。根据三态捕获模型, 空位、空位团、空洞对 e^+ 捕获率 $K_d^\circ = I_2^\circ(T_1^\circ - T_2^\circ) = \mu_d^\circ C_d^\circ$, $K_D^\circ = I_3^\circ(T_1^\circ - T_3^\circ) = \mu_D^\circ C_D^\circ$ 。由表1数据计算得到 $K_d^\circ(1^*) = 4.77 \times 10^9 s^{-1}$ 、 $K_d^\circ(2_1^*) = 2.81 \times 10^9 s^{-1}$, $K_D^\circ(1^*) = 4.48 \times 10^9 s^{-1}$ 、 $K_D^\circ(2_1^*) = 3.62 \times 10^9 s^{-1}$ 。1*膜的 T_2° 、 I_2° 与2₁*相比, T_2° 小、 I_2° 大, 说明1*膜中空位、空位团比2₁*小而多。

将2₁*样品放在马福炉中 $T = 140^\circ C$ 恒温2h, LS晶体不可能发生固-固、固-液相变, 因为相变温度高于 $150^\circ C$, 在恒温、降温期间被包裹的水、正己烷及其它物质会通过硬脂酸铅分子的间隙中及两分子层的交界处逸出, 经过热处理后的2₁* (即2₂*)在膜表面上出现很多黄斑就已说明这种分析是正确的。正己烷、水、其它杂质逸出过程中硬脂酸铅分子长链开始舒展, 相邻分子层间由于范德瓦尔斯力及金属键作用, 层与层更加靠紧, 处于层间及填隙位置的Pb⁺⁺离子回填到Pb⁺⁺层中, 有的空位、空位团变小或消失了, 有的空位、空位团通过之间的相互作用而变大。CH₃层、Pb⁺⁺层在较大的范围内变得比较平坦, 皂膜长链分子排列得稍微有序, 整个膜向最小自由能方向过渡, 反映空位、空位团、空洞数量及其对 e^+ 的捕获率 I_2° 、 I_3° 、 K_d° 、 K_D° 都减少了。 K_d° 下降了15.4%, K_D° 下降了10%, 反映与空位、空位团大小改变的参数 T_2 增加了17.6%。由于两层间距变小, 膜变薄, 单位体积中硬脂酸铅分子的致密度提高了, 使得 e^+ 自由淹没率 λ_f° 变大 (即 τ_f° 下降)。通过热处理长寿命成分较多的包裹物从相邻的分子层间大量逸出 (当然也包括一部分由扭曲的长链分子所围成的洞内的包裹物), 膜的平均寿命 τ_m° 从2₁*的 $1.36 \times 10^9 s^{-1}$ 下降到 $1.18 \times 10^9 s^{-1}$ 。

2₃*样品是将2₂*再放在 $140^\circ C$ 恒温2h, 然后放在空气中正火。在2₂*中尚未逸出的包裹物

在 2_3^* 中逃脱得比较充分。由于消除了正己烷及其它难挥发的有机物,使得 2_3^* 的平均寿命 τ_n° 下降了45%,这是非常可观的数据。当然,残余的醋酸分子跟随水也得到逃脱或部分逃脱。在相邻分子层间距离无较大缩小的情况下,单位体积的皂膜中物质总数减少了,与 e^+ 淹没的电子数也相应地减少, λ_f° 下降22.9%,与其对应的 τ_f° 上升了29.7%。在 $T = 140^\circ\text{C}$,2h恒温的过程中,扭曲的长链硬脂酸铅分子进一步舒展,在相邻层间中的正离子,如 Pb^{++} ,也得到活化,在硬脂酸根长程引力作用下形成硬脂酸铅分子,使得空洞、大空位团进一步缩小,有的空洞、大空位团消失了。从表1数据可算出,空洞、大空位团平均尺寸大致小了35.7%,数量少了24.5%,捕获率 K_D° 小了53.5%。皂膜晶体质量改善是相当明显的。

2_3^* 的 T_2 从 2_2^* 的0.9636ns变到0.4343ns, T_2 的变小是 Pb^{++} 面变得平坦的一个象征。在单分子层中 Pb^{++} 面附近仅存在离子键,在此处空位形态介于离子型晶体与金属晶体之间。在 $T = 140^\circ\text{C}$ 恒温中 Pb^{++} 面外 Pb^{++} ,会受到空位吸引,并被捕获,多空位组合体向小空位过渡,当空位数量不变情况下,空位对 e^+ 的捕获率 K_d 就要下降。 2_3^* 的 K_d° 从 2_2^* 的 $2.44 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 下降到 $1.56 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 。然而, $T = 140^\circ\text{C}$ 时,多空位组合体自身还会由于热运动结果分裂成很多较小的空位或单空位。通过正火,空位状态被固定下来,那么, e^+ 在空位中驻存的时间就会缩短, T_2° 变小。

由此可知, e^+ 淹没参数可以用于研究皂膜晶体中缺陷及其变化规律。结合制膜工艺及其热处理,就可判断制膜及热处理对膜质量的影响。

五、结 束 语

从 e^+ 淹没寿命谱学测量中可知,影响晶体膜质量主要是在捞膜时大量产生包裹物。它与长链硬脂酸铅分子的扭曲、未挥发的有机溶剂有很大关系。为了减轻长链分子扭曲,石英片要仔细抛光,皂膜在水溶液表面形成时间、膜张力、溶液pH值、浸渍速度都得严格控制。石英片提拉机构的震动也是引起长链分子进一步扭曲的一个重要原因。

水溶液中除pH值外, Pb^{++} 浓度控制也是很重要的。若 Pb^{++} 浓度过低,液面皂膜中硬脂酸分子无法全部变成硬脂酸铅分子,随着捞膜硬脂酸分子也会被包裹。

未及时挥发的有机溶剂在捕捞中也会附着在分子层间,甚至包裹在扭曲的长链分子所包围的洞中,因此寻找一种对硬脂酸溶解度大、有合适的挥发速度、不溶于水、在水溶液表面扩展系数大、比重小于1、不含有不易挥发的有机物的溶剂是非常重要的。

本文首次用 e^+ 淹没寿命谱学法研究LS皂膜晶体,并用一组唯象理论求解方程(2)、(3),已取得成功,证明了 e^+ 淹没寿命谱学法是检测皂膜质量的一种有用工具。

通过热处理后的膜质量检测可知,将制备好的LS皂膜放在 $T = 140^\circ\text{C}$ 恒温4h或更长一些时,然后缓慢降温,它的质量可大大改善,若放在真空中热处理,可能效果更好。

参 考 文 献

- [1] 史子康等,《核技术》,1989年,第12卷,第6期,第355页。
- [2] 史子康,《应用激光》,1989年,第9卷,第3期,第106页。
- [3] 俞贤椿等,《全国晶体生长与材料学术会议论文摘要汇编C》,1979年,第47页。

*

*

*

作者简介:史子康,男,1940年8月出生。高级实验师。在国内外发表文章多篇。现从

验收测程的简便定量法——消光法

方启万

(武汉海军工程学院, 武汉)

摘要: 本文论述了消光法的基本原理, 分析了消光参数的选取, 阐释了消光法的测试步骤, 说明了用消光法测定大气能见度的方法。

The simple and convenient quantitative method of acceptance
range—the extinction test way

Fang Qiwan

(Naval Academy of Engineering, Wuhan China)

Abstract: This article has discussed the basic principle of the extinction method, has analysed the selection of the extinction parameters, has expounded the test steps of the extinction method, and has put forward a method of using the extinction test to determine the meteorological visibility.

一、前 言

如何确切定量地检验激光测距机最重要的战术硬指标——测程, 是研制、生产和验收军用激光测距机的最大难题。十多年来, 人们一直在寻求不受天候变化影响、地理环境限制和目标特性制约且简便有效的定量考核激光测距机整机系统本身具有的灵敏度, 即综合测距能力的方法。消光法就是基本符合这些要求的较理想的简便定量法。

所谓消光法就是将激光测距机对500m处、反射率0.85的大目标靶保持额定测率测距时在接收(或发射)光路中所能插入衰减片的最大分贝数以得出该机的消光比和灵敏度的方法。

事正电子淹没测试研究工作。

俞贤椿, 男, 1938年12月出生。工程师, 现从事晶体生长研究工作。

郑桂英, 女, 1935年10月出生, 工人, 长期从事晶体生长工作。

收稿日期: 1989年12月1日。