

В. П. Петросян

## Определение некоторых энергетических величин для щелочных ионов по структурной модели стекла

### Сообщение I

Электрическая проводимость щелочных неорганических стекол в основном обусловлена смещением ионов лития, натрия или калия; поэтому определение высоты энергетических барьеров, которые приходится преодолевать указанным щелочным ионам, представляет как научный, так и практический интерес. Разрешение такой задачи поможет выяснить природу процессов, протекающих в стеклах в электрическом поле.

Для изучения природы диэлектрических потерь в стеклах в области высоких температур и частот Сканави [1] предлагает рассматривать щелочной ион, находящийся в поре, окруженной однородной средой с постоянной диэлектрической проницаемостью (поляризационная модель). С помощью такой модели он рассчитал энергию активации щелочных ионов в стекле при определенных размерах этой поры. Однако предложенная им поляризационная модель допускает существование в стеклах пор, превышающих по своему объему объемы атомов в сотни и тысячи раз, что мало вероятно.

Мюллер [2, 3] предложил новую модель для случая боратных стекол. Щелочной ион рассматривался им примыкающим к  $(\text{BO}_4)$ —тетраэдрам. Релаксационное движение осуществлялось перебросами щелочных ионов от одной грани тетраэдра к другой. Такая модель допускает ряд упрощений и не учитывает взаимодействия щелочного иона со своим окружением. Кроме того, она пригодна для случая боратных стекол с малой концентрацией щелочных ионов. Тем не менее, она ближе к реальной картине движения щелочных ионов в стекле, чем рассмотренная Сканави поляризационная модель.

Модель, предложенная Веребейчик и Оделевским [4] подобна модели Мюллера, но применима для случая алюмосиликатных стекол; в ней учитываются влияния ближайших атомов на щелочной ион. С помощью такой модели можно объяснить возникновение релаксационных максимумов на кривых температурной зависимости угла диэлектрических потерь в щелочных алюмосиликатных стеклах при частоте порядка  $10^3$ — $10^5$  гц.

Таким образом, в настоящее время ряд исследований настоятельно требует создания такой модели, которая основывалась бы на структурных данных щелочных стекол и учитывала взаимодействия

частиц в стекле, причем метод расчета должен быть таким, чтобы его можно было бы применить к различным стеклам.

### Структурная модель щелочных стекол

Известно, что при введении в стекло окислов щелочных металлов образуются разрывы связей катионов-стеклообразователей с атомами кислорода, структура стекла разрыхляется, что приводит к понижению температуры варки, ухудшению электрических свойств и изменению различных иных свойств стекла. Добавочный атом кислорода, вводимый в стекло щелочными окислами, соединяется с одним из атомов стеклообразователей, занимая положение свободной вершины тетраэдра. Другой связью такие атомы кислорода соединяются с щелочными ионами преимущественно ионной связью. Каждый щелочной ион будет создавать поле, взаимодействующее с полями всех близлежащих к нему ионов кислорода. Так как в стекле имеются различные атомы кислорода (соединяющиеся с двумя катионами-стеклообразователями и соединяющиеся с одним из катионов-стеклообразователей ковалентного характера связью и с ионом-модификатором ионной связью), то естественно было бы ожидать, что щелочной ион натрия отстоит на различных расстояниях от окружающих атомов кислорода. Именно такой факт наблюдается даже в кристаллическом метасиликате натрия. Тем не менее, из данных работ Уоррена, приведенных в книге Станворта [5] видно, что максимум кривой радиального распределения для расстояния Na—O определяется в интервале 2,2 и 2,5Å, а само это расстояние принимается равным в среднем 2,35Å. Таким образом, если мы примем, что все атомы кислорода отстоят от данного щелочного иона натрия на расстоянии 2,35Å, то мы допустим ошибку, не превышающую для данного расстояния величины 0,15Å. Последнее обстоятельство не может существенно влиять на результаты наших вычислений.

Ионы-модификаторы в стекле занимают полости между кислородными полиэдрами. Очевидно, если мы возьмем двухкомпонентное щелочное стекло, то можно в некотором смысле допустить, что эти полости принимают определенную форму и размеры, ибо какой-то порядок в распределении частиц наблюдается в жидком состоянии. Действительно, рентгеноструктурный анализ стекла состава 20 мол % Na<sub>2</sub>O и 80% SiO<sub>2</sub>, проведенный Уорреном показал, что координационное число для иона Na по отношению к кислороду меняется не в широких пределах и в среднем оно равно 6. Это позволяет предполагать, что ион натрия, возможно, занимает центр некоторого искаженного октаэдра, в вершинах которого находятся атомы кислорода, отстоящие от данного щелочного иона примерно на одинаковом расстоянии. Для упрощения расчетов мы предположим, что такой октаэдр является правильным. Конечно, мы тем самым приближаем представление о структуре стекла и соответствующих кристаллов.

В нашей модели не учитывается микронеоднородность структуры щелочных силикатных стекол [6], что будет осуществляться в дальнейшей работе, когда вопрос будет ставиться более широко—определение энергетических величин для щелочного иона с учетом сил взаимодействия частиц, расположенных в большой области стекла. Здесь же учитывается взаимодействие щелочного иона только со своими ближайшими соседями, атомами кислорода.

Ион натрия может попасть в окружение, когда среди 6 атомов кислорода будет находиться один одноионизированный ион кислорода, соединенный лишь с одним катионом-стеклообразователем. Такое положение щелочного иона мы называем узлом. На рисунке 1 представлено схематическое изображение нашей модели. На этом ри-

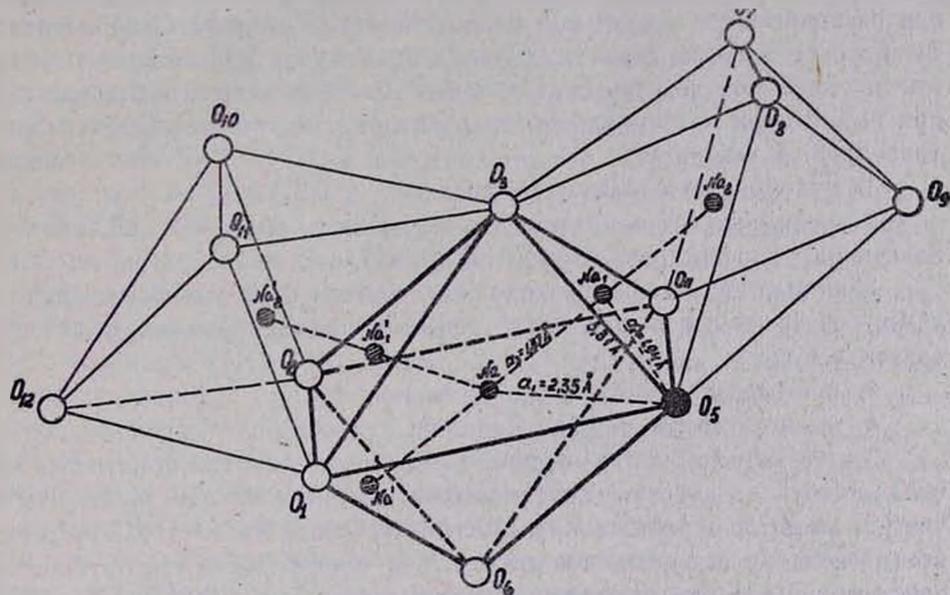


Рис. 1.

сунке значком  $O_5$  обозначен ион кислорода, всеми остальными значками  $O_1$  — атомы кислорода, связи которых насыщены двумя катионами стеклообразователями. Очевидно, если щелочной ион займет положение  $Na$  и  $Na_2$  (см. рисунок), то он будет находиться в узле.

В стекле состава 20 мол. %  $Na_2O$  и 80%  $SiO_2$  на каждый ион кислорода приходится 3,5 атома кислорода; в нашей модели на такой ион кислорода приходится лишь 3,2 атома кислорода. Таким образом, до средних концентраций (20 мол. %  $Na_2O$ ) окислов щелочных металлов в стеклах наша модель вполне применима, тогда как с дальнейшим увеличением концентрации  $Na_2O$  вокруг каждого щелочного иона будут находиться более одного иона кислорода и модель будет нуждаться в переработке.

Если же щелочной ион окажется в таком окружении, что среди окружающих его атомов кислорода не будет ни одного иона кисло-

рода, то полость, создаваемая данными атомами кислорода, мы назовем междуузлем (ион натрия в положении  $\text{Na}_2$  будет находиться в междуузле).

Таким образом, мы получили модель дипольного ионного релаксатора, с помощью которой можно попытаться объяснить ряд экспериментальных фактов.

### Вычисление энергии связи щелочных ионов в стеклах

Энергию связи щелочного иона с данным окружением определим как энергию, которую необходимо затратить, чтобы удалить атомы кислорода от данного щелочного иона на бесконечно большое расстояние. Проведем расчет энергии связи щелочных ионов, когда они располагаются в узле и в междуузлии структурной сетки стекла. Вычисление энергии связи щелочного иона будем производить с учетом тех сил, которые рассматривались Гейзенбергом и Борном [7] при вычислении потенциальной энергии иона в ионных кристаллах типа  $\text{NaCl}$ , а именно:

1. кулоновского взаимодействия  $\text{Me}^+$  и  $\text{O}^-$ .
2. взаимного отталкивания электронных оболочек щелочного иона и окружающих его атомов кислорода,
3. притяжения зарядов щелочного иона и иона кислорода диполями, создаваемыми в результате деформаций электронных оболочек частиц в стекле,
4. притяжения диполей диполями и
5. квази-упругой энергии диполей.

Таким образом, потенциальная энергия щелочного иона в стекле складывается из энергии кулоновского взаимодействия заряженных частиц, энергии отталкивания электронных оболочек частиц и энергии взаимодействия поляризационных сил без учета дезориентирующего действия теплового движения на взаимодействие диполей [8].

Если обозначить через  $r$  расстояние от щелочного иона до иона кислорода, то энергия связи иона натрия в узле окажется равной:

$$u = -\frac{e^2}{r} + \frac{be^2}{r^9} - \frac{eP_{0-}}{r^2} - \frac{5eP_0}{r^2} - \frac{2P_{\text{Na}}P_{0-}}{r^3} - \frac{10P_{\text{Na}}P_0}{r^3} + \frac{P_{0-}^2}{2\alpha_{0-}} + \frac{5P_0^2}{2\alpha_0} + \frac{P_{\text{Na}}^2}{2\alpha_{\text{Na}}}$$

где  $e$  — заряд иона,  $b$  — постоянная сил отталкивания электронных оболочек,  $P_{0-}$ ,  $P_0$ ,  $P_{\text{Na}}$  — дипольные моменты иона кислорода, атома кислорода и иона натрия;  $\alpha_{0-}$ ,  $\alpha_0$ ,  $\alpha_{\text{Na}}$  — поляризуемости электронного смещения иона кислорода, атома кислорода и иона натрия.

Поляризуемости электронного смещения различных частиц в стекле ( $\alpha_e$ ) можно вычислить из данных ионной рефракции.

Станвортом [5] приводятся данные ионной рефракции, вычисленные Паулингом и Кордесом. Результаты вычислений  $\alpha_e$  различ-

ных ионов из этих данных по формуле Лоренц-Лорентца приводятся в таблице 1.

Из этой таблицы видно, что поляризуемости катионов-стеклообразователей малы по сравнению с поляризуемостями ионов-модификаторов. Это объясняется тем, что связь между катионами и анионами, входящими в структурную сетку стекла, носит смешанный ионно-ковалентный характер [9]; размеры катионов-стеклообразователей ближе к их ионным, чем к атомным величинам.

В таблице 1 приводятся значения  $\alpha_e$  атомов кислорода, соединяющихся с двумя катионами-стеклообразователями. Поляризуемости электронного смещения таких атомов кислорода в силикатных и фосфатных стеклах ( $O^{Si}$  и  $O^P$ ) одинаковы, а в боратных стеклах  $\alpha_e$  атомов кислорода  $O^B$  меньше, чем  $\alpha_e O^{Si}$  и  $O^P$ . Возможно, что это обусловлено тем, что расстояние  $B-O$  ( $1,39\text{Å}$ ) меньше расстояния  $Si-O$  ( $1,62\text{Å}$ ) и  $P-O$  ( $1,55\text{Å}$ ), а последние два расстояния почти одинаковы. Кроме того, по вычислениям Сана [10] энергия, приходящаяся на связь  $B-O$  в стеклообразном  $B_2O_3$ , равна 119 ккал/моль, тогда как энергии, приходящиеся на связь  $Si-O$  в  $SiO_2$  и  $P-O$  в  $P_2O_5$ , равны 106 ккал/моль и 111—88 ккал/моль соответственно. Усиление связи атома кислорода с стеклообразователем и уменьшение его размеров уменьшает способность данного атома кислорода к поляризации, поэтому  $\alpha_e$  атома кислорода в боратных стеклах меньше  $\alpha_e$  атома кислорода в силикатных и фосфатных стеклах.

Следует отличать поляризуемость электронного смещения атомов кислорода, соединяющихся с двумя катионами-стеклообразователями, от поляризуемости электронного смещения атомов кислорода, соединяющихся с одним катионом-стеклообразователем и одним ионом-модификатором.

В таблице 2 приводятся значения  $\alpha_e$  атомов кислорода, которые соединяются одной связью с ионом свинца, другой — с атомом кремния, бора и фосфора.

Таблица 2

	$O^{Si}, Pb$	$O^B, Pb$	$O^P, Pb$
$10^{24} \cdot \alpha_e \text{ см}^3$	1,92	1,59	1,47

Такое относительное изменение  $\alpha_e$  указанных в таблице 2 атомов кислорода, по-видимому, обусловлено различной плотностью упаковки частиц в силикатных, боратных и фосфатных стеклах.

Таким образом, данные по  $\alpha_e$  различных атомов или ионов в стекле с той или иной степенью точности можно определить из известных в литературе данных по ионной рефракции.

Из условия равновесия поляризационных сил

$$\frac{\partial u}{\partial P_{0-}} = \frac{\partial u}{\partial P_0} = \frac{\partial u}{\partial P_{Na}} = 0$$

найдем:

$$P_{Na} = \frac{\alpha_{Na} \cdot e}{r^2} + \frac{2\alpha_{Na} P_{0-}}{r^3} + \frac{10\alpha_{Na} P_0}{r^3};$$

$$P_{0-} = \frac{\alpha_{0-} \cdot e}{r^2} + \frac{2\alpha_{0-} \cdot P_{Na}}{r^3}; \quad P_0 = \frac{\alpha_0 \cdot e}{r^2} - \frac{2\alpha_0 P_{Na}}{r^3}.$$

Решая три полученных уравнения, разлагая в ряд по степеням  $1/r$  и пренебрегая степенями  $1/r$  выше девятой, получим выражения для дипольных моментов в виде:

$$P_{Na} = \frac{\alpha_{Na} \cdot e}{r^2} + \frac{2\alpha_{Na} e (\alpha_{0-} + 5\alpha_0)}{r^5} + \frac{4\alpha_{Na}^2 \cdot e (\alpha_{0-} + 5\alpha_0)}{r^8};$$

$$P_{0-} = \frac{\alpha_{0-} \cdot e}{r^2} + \frac{2\alpha_{Na} \cdot \alpha_{0-} \cdot e}{r^5} + \frac{4\alpha_{0-} \cdot \alpha_{Na} e (\alpha_{0-} + 5\alpha_0)}{r^8};$$

$$P_0 = \frac{\alpha_0 e}{r^2} + \frac{2\alpha_{Na} \cdot \alpha_0 \cdot e}{r^5} + \frac{4\alpha_0 \cdot \alpha_{Na} e (\alpha_{0-} + 5\alpha_0)}{r^8}.$$

Если полученные выражения для  $P_{Na}$ ,  $P_{0-}$  и  $P_0$  подставим в равенство для потенциальной энергии щелочного иона, то получим:

$$u = -\frac{e^2}{r} - \frac{\alpha_{Na} + \alpha_{0-} + 5\alpha_0}{2r^4} e^2 - \frac{2\alpha_{Na} (\alpha_{0-} + 5\alpha_0)}{r^7} e^2 + \frac{be^2}{r^9}.$$

Как видно из этого равенства, потенциальная энергия состоит из суммы двух составляющих:

$$u_1 = -\frac{e^2}{r} - \frac{\alpha_{Na} + \alpha_{0-} + 5\alpha_0}{2r^4} e^2 - \frac{2\alpha_{Na} (\alpha_{0-} + 5\alpha_0) e^2}{r^7}$$

и

$$u_2 = + \frac{be^2}{r^9}.$$

При малых  $r$   $u_2 > u_1$ , при больших  $r$   $u_2 < u_1$ . Следовательно, щелочной ион будет обладать при некотором  $r = a_1$  (см. рис. 1) минимальной потенциальной энергией. Из условия равновесия сил, действующих на данный ион  $\left(\frac{\partial u}{\partial r} = 0\right)$ , найдем  $"b"$ , зная  $a_1$

$$b = \frac{1}{9} a_1^8 + \frac{2}{9} (\alpha_{Na} + \alpha_{0-} + 5\alpha_0) a_1^5 + \frac{14}{9} \alpha_{Na} (\alpha_{0-} + 5\alpha_0) a_1^2$$

тогда

$$u_0 = -\frac{e^2}{a_1} \left\{ \frac{8}{9} + \frac{5(\alpha_{Na} + \alpha_{0-} + 5\alpha_0)}{18a_1^3} + \frac{14\alpha_{Na} (\alpha_{0-} + 5\alpha_0)}{9a_1^6} \right\}.$$

Вычисления показывают, что  $u_{Li} = 182$  ккал/моль;  $u_{Na} = 145$  ккал/моль и  $u_K = 139$  ккал/моль. Из полученных результатов видно, что чем меньше по своим размерам щелочной ион, тем он сильнее связан с окружающими его атомами кислорода, что согласуется с данными по собственным частотам колебаний щелочных ионов относительно атомов кислорода [11, 12].

Проводя аналогичные рассуждения для случая расположения щелочного иона в междоузлии (в положении  $Na_2$  на рис. 1) получим  $u_{Li} = 33$  ккал/моль,  $u_{Na} = 29$  ккал/моль. Понижение значения энергий связи щелочных ионов, расположенных в междоузлии объясняется тем, что между частицами действуют слабые поляризационные силы.

Таким образом, вычисление энергии связи показывает, что в стекле существуют два сорта щелочных ионов: слабосвязанные ионы, находящиеся в междоузлиях, и ионы с "достаточно прочной связью, расположенные в узлах структурной сетки стекла.

Армянский педагогический институт

им. Х. Абовяна

Поступило 10 VI 1958

ФНИИ при Армэлектростроительном заводе

им. В. И. Ленина

#### Վ. Պ. Պետրոսյան

### ԱԼԿԱԼԻԱԿԱՆ ԻՈՆՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԷՆԵՐԳԵՏԻԿ ՄԵԾՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄՆ ԸՍՏ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾ ՔԱՅԻՆ ՍՈՐԵԼԻ

Հ ա ղ ո Ր Ղ ու մ 1

#### Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ըստ մինչ այժմ հղած մոդելների, ապակու մեջ իոնների էներգետիկ մեծությունների որոշելը կատարվում էր կամ խիստ մոտավոր կերպով [1], կամ թե բորատային կամ ալյումասիլիկատային ապակիների մասնավոր դեպքերի համար [2, 4]:

Ներկա աշխատանքում ալկալիական իոնի կապի էներգիայի հաշվումը կատարվում է նլնելով ապակու կառուցվածքային մոդելից:

Ապակու մոդելի մեջ մասնիկների դասավորումը կատարված է 20 մոլ %  $Na_2O$  և 80%  $SiO_2$ -ի ապակու՝ Ուորրենի կատարած [5] ռենտգենա-կառուցվածքային անալիզի տվյալների համաձայն:

Հաշվումների արդյունքը ցույց տվեց, որ ապակու մեջ կան երկու տեսակի մոդիֆիկատոր-իոններ՝ թույլ կապված իոններ, որոնք գտնվում են ապակու ցանցի միջհանգույցներում, և անշարժ իոններ, որոնք գտնվում են ապակու ցանցի հանգույցներում:

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. И. Сканази*, Диэлектрическая поляризация и потери в стеклах и керамических материалах с высокой диэлектрической проницаемостью, ГЭИ, Москва—Ленинград, 1952.
2. *Р. Л. Мюллер*, ЖТФ, 25, 1556 (1955).
3. *Р. Л. Мюллер*, ЖТФ, 25, 236 (1955).
4. *Н. М. Вербейчик* и *В. И. Оделевский*, ЖТФ, 26, 1704 (1956).
5. *J. E. Stanworth*, Physical Properties of Glass. Oxford, 1950.
6. *Е. А. Порай-Кошиц*, Сб. „Строение стекла“ АН СССР, Москва, 1955.
7. *В. Н. Кондратьев*, Структура атомов и молекул, Москва—Ленинград, 1946.
8. *М. В. Волькенштейн*, Строение и физические свойства молекул, АН СССР, Москва, 1955.
9. *A. C. Szekal*, J. Soc. Glass Techn. 35, 411 (1951).
10. *К. Н. Суп*, J. Am. Cer. Soc. 30, 277 (1947).
11. *Е. Ф. Гросс*, *В. А. Колесова*, Сб. „Строение стекла“, АН СССР, Москва, 1950.
12. *В. П. Петросян*, Изв. АН АрмССР, СХН 10, 315 (1957).