

В. П. Петросян

Определение некоторых энергетических величин для щелочных ионов по структурной модели стекла

Сообщение II.

Вычислим энергию активации щелочного иона как энергию, которую необходимо сообщить иону для переброса его из одного узла в смежный узел или из одного междуузлия в соседнее междуузлие. Эту энергию мы можем подсчитать из предположения, что щелочной ион перебрасывается из положения Na_1 (см. рис. 1) в положение Na_2 ,

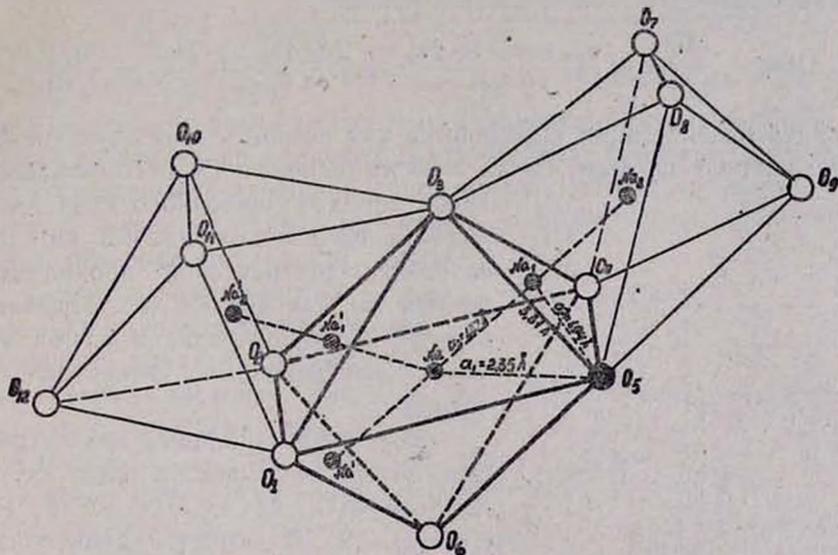


Рис. 1. Структурная модель щелочного стекла.

проходя через центр треугольника O_3, O_4, O_5 . Очевидно, в точке Na_2 щелочной ион будет обладать максимальной энергией. В этой точке действие атомов кислорода O_1, O_2 и O_6 будет компенсироваться действием симметрично расположенных атомов кислорода O_7, O_8 и O_9 ; поэтому потенциальная энергия иона натрия в точке Na окажется равной:]

$$U_1 = -\frac{e^2}{r} + \frac{b_1 e^2}{r^0} - \frac{eP_{O^-}}{r^2} - \frac{2eP_0}{r^2} - \frac{eP_{Na}}{r^2} - \frac{2P_{Na}P_{O^-}}{r^2} - \frac{4P_{Na}P_0}{r^2} + \frac{P_{O^-}^2}{2a_{O^-}} + \frac{P_0^2}{a_0} + \frac{P_{Na}^2}{2a_{Na}}$$

Проведя те же математические операции, как и в предыдущем случае, найдем b_1 , зная, что условие равновесия осуществляется при $r = a_1$:

$$b_1 = \frac{1}{9} a_1^3 + \frac{2}{9} (\alpha_{Na} + \alpha_{O^-} + 2\alpha_0) a_1^6 + \frac{14}{9} \alpha_{Na} (\alpha_{O^-} + 2\alpha_0) a_1^9,$$

тогда

$$U_1 = -\frac{e^2}{r} - \frac{\alpha_{Na} + \alpha_{O^-} + 2\alpha_0}{2r^4} e^2 - \frac{2\alpha_{Na} (\alpha_{O^-} + 2\alpha_0)}{r^7} e^2 + \frac{b_1 e^2}{r^9}$$

Так как расстояние r от щелочного иона до иона кислорода меняется в пределах $a_2 \leq r \leq a_1$ (см. рис. 2), то при $r = a_2$ функция U_1 будет обладать максимальным значением, а при $r = a_1$ — минимальным значением.

В предыдущем сообщении [1] вычислялось минимальное значение потенциальной энергии; максимальное же значение указанной энергии щелочного иона окажется равным

$$U_0 = -\frac{e^2}{a_2} \left\{ 1 + \frac{\alpha_{Na} + \alpha_{O^-} + 2\alpha_0}{2a_2^3} + \frac{2\alpha_{Na} (\alpha_{O^-} + 2\alpha_0)}{a_2^6} - \frac{b_1}{a_2^9} \right\}$$

Энергия активации определится как разность этих двух энергий. Вычисления показывают, что $E_{L1} = 23$ ккал/моль и $E_{Na} = 70$ ккал/моль.

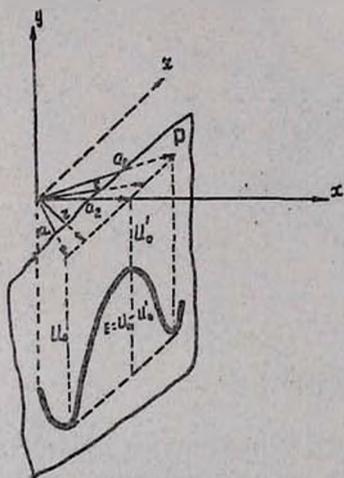


Рис. 2.

Такой переход щелочного иона из положения Na в положение Na_2 не обеспечивает электрической проводимости стекол, так как ион Na не отрывается от иона кислорода, однако может вызвать релаксационные диэлектрические потери.

Учет релаксационных диэлектрических потерь в стеклах состава $1Na_2O \cdot xAl_2O_3 \cdot yP_2O_5$, где $x = 0,5; 0,75; 1$, а $y = 3,5; 3,25; 3$ соответственно, обнаружил на кривых температурной зависимости угла диэлектрических потерь релаксационные максимумы (см. рис. 3 и 4). Подсчет энергии активации из данных опыта по смещению релаксационных максимумов с увеличением частоты

показал, что энергия активации щелочных ионов в указанных стеклах — порядка 58 ккал/моль.

Таким образом, экспериментальное обнаружение релаксационных максимумов в стеклах указанных составов и величина энергии активации говорят о том, что дипольная модель ионного релаксатора может быть приемлема при средних концентрациях щелочных ионов в стеклах.

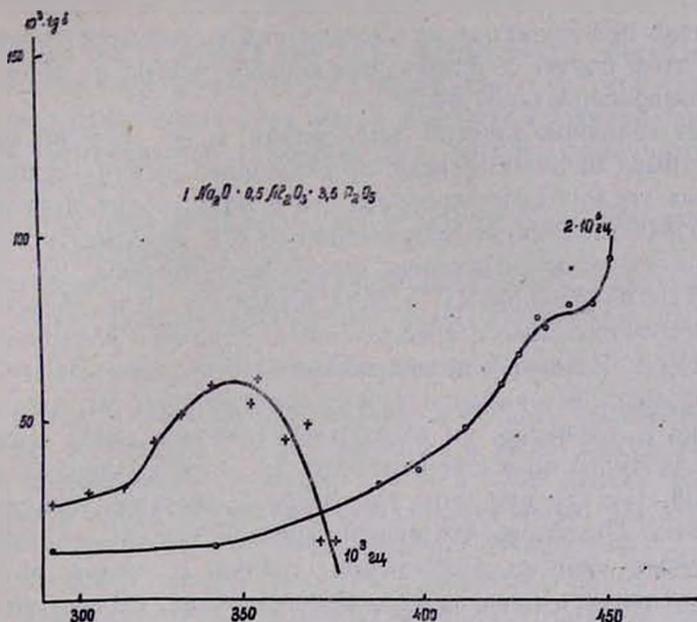


Рис. 3. Зависимость $\text{tg} \delta$ от $T^\circ\text{C}$ стекла состава $1\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{P}_2\text{O}_5$.

Увеличенное значение энергии активации иона натрия по сравнению с ионом лития приводит к затруднению процесса релаксационных колебательных движений ионов натрия; поэтому диэлектрические потери в натриевых стеклах в области высоких частот меньше потерь в литиевых стеклах ([2], рис. 4).

Проведя аналогичные расчеты для случая перебросов щелочного иона из одного междуузлия в смежное, найдем, что $E_{\text{Li}} = 20$ ккал/моль и $E_{\text{Na}} = 37$ ккал/моль. Из этих результатов видно, что ионы, находящиеся в междуузлии, могут обеспечивать проводимость стекла, так как подсчитанные значения их энергии — величины такого же порядка, что и энергия активации щелочных ионов, полученная из экспериментальных данных температурной зависимости электропроводности стекол.

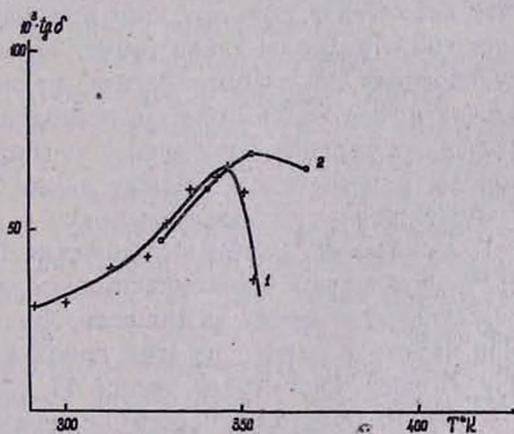


Рис. 4. Зависимость $\text{tg} \delta$ от $T^\circ\text{C}$ при 10^3 гл стекел составов: 1. $1\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.75\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.25\text{P}_2\text{O}_5$ 2. $1\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$.

Если бы два узла оказались в непосредственной близости друг от друга так, чтобы они не имели общего иона кислорода, то энергия активации щелочного иона при переходе из одного узла в соседний свободный узел оказалась бы равной величине энергии активации ще-

лочного иона при переходе из междуузлия в соседнее междуузлие, так как в этом случае действия заряженных частиц в обоих узлах взаимно компенсировались бы.

Расчет величины энергии диссоциации, т. е. энергии, необходимой для отрыва щелочного иона от связанного с ним кулоновскими силами иона кислорода и переброса его в междуузлие, проведем следующим образом. Энергия диссоциации будет складываться из работы A , затраченной для смещения заряженной частицы из точки Na (см. рис. 1) в положение Na' в поле заряда O_b , и из энергии активации E щелочного иона с преодолением действия поляризационных сил $Q = E + A$. Работу A можно определить из выражения $A = e\Delta V$, где ΔV — разность потенциалов между точками Na и Na' в поле заряда O_b . Энергия E , очевидно, по абсолютной величине равна энергии активации щелочного иона при переходе из междуузлия в соседнее междуузлие, так как при этом учитывалось действие только поляризационных сил. Оказалось, что энергия диссоциации $Q_{Na} = 77$ ккал/моль. Такая величина энергии диссоциации говорит о малой вероятности перехода щелочного иона из узла в междуузлие. Однако это еще не означает, что такой щелочной ион останется закрепленным в узле в течение бесконечно большого промежутка времени, так как не исключена возможность попадания какого-либо другого иона в смежный узел (в положение Na_2). Если бы в положении Na не имелось щелочного иона, то ион Na_2 передал бы сетке стекла энергию, равную энергии диссоциации щелочного иона. Часть энергии иона Na_2 расходуется на преодоление сил отталкивания одноименно заряженных частиц Na и Na_2 . Подсчет показывает, что при этом ион Na_2 затрачивает энергию, равную около 60 ккал/моль. Такой расчет производился нами только с учетом кулоновских сил взаимодействия заряженных частиц; поэтому полученная цифра (60 ккал/моль) несколько завышена, так как поле обоих указанных зарядов ослабляется экранирующим действием атомов кислорода, расположенных между ними. Очевидно, ионы Na и Na_2 будут занимать эквивалентные положения с энергией диссоциации $77 - 60 = 17$ ккал/моль. Занимая положения Na и Na_2 (см. рис. 1), оба эти иона продолжают взаимодействовать друг с другом. Для перехода в междуузлие каждому из них потребовалось бы сообщить 17 ккал/моль. При переходе одного из этих ионов в междуузлие энергия диссоциации второго иона станет равной 77 ккал/моль.

Таким образом, участие щелочного иона Na в проводимости стекла будет носить „эстафетный“ характер. Один щелочной ион закрепляется в смежном узле; тогда энергия диссоциации другого становится по порядку величины такой же, как энергия активации, измеряемая по данным температурной зависимости электропроводности стекол.

По-видимому, описанная выше ионная проводимость стекла наблюдается при малых концентрациях ионов щелочных металлов в стеклах. С увеличением концентрации щелочных ионов в стекле учет

действующих на щелочной ион сил затрудняется беспорядочностью расположения этих ионов. Можно лишь отметить, что при этом вероятность расположения двух узлов в непосредственной близости друг от друга увеличивается, а энергия диссоциации щелочного иона будет уменьшаться.

Переход иона из одного узла в другой будет обеспечивать „дырочную“ проводимость стекла.

Мюллером [3] была установлена эмпирическая формула зависимости энергии активации щелочных ионов в стекле от концентрации:

$$V = \sqrt{x} m = C, \text{ где } V = 2ER \text{ (} E \text{—энергия активации, } R \text{—газовая постоянная), } x \text{ равен 2 для боратных стекол и 4—для силикатных стекол, постоянная } C \text{ равна 900 для боратных и 2400—для силикатных стекол, } m \text{—концентрация щелочных ионов в } 1 \text{ см}^3 \text{ стекла. Из этой формулы можно найти концентрацию щелочных ионов, при которой средняя энергия их активации равна примерно } 30 \text{ ккал/моль. Эта величина будет соответствовать такому распределению ионов в стекле, когда два узла расположены в непосредственной близости друг от друга. Для силикатных стекол такая концентрация оказалась равной примерно } 11 \text{ моль/л, что соответствует стеклу состава } 27 \text{ мол. \% Na}_2\text{O и } 73\% \text{ SiO}_2 \text{ [4]. Следовательно, при концентрации окиси натрия в стекле более } 27 \text{ мол. \% проводимость стекла начинает носить как „дырочный“, так и ионный характер.}$$

С помощью структурной модели щелочного силикатного стекла можно объяснить уменьшение электропроводности этих стекол с увеличением содержания окислов двухвалентных металлов.

Если в стекло состава $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{SiO}_2$ добавить окислы двухвалентных металлов, то в стекле образуются новые разрывы связей сетки стекла. Результаты исследований электрических свойств неорганических стекол, содержащих окислы щелочноземельных металлов, говорят о том, что эти ионы прочно связаны в стекле; поэтому можно предполагать, что такие ионы в основном располагаются в узлах сетки стекла. Тем не менее не все двухвалентные ионы окажутся связанными с двумя ионами кислорода; часть из них будет связываться только с одним ионом кислорода, что приведет к возрастанию числа свободных узлов, в которые могли бы попасть щелочные ионы. Кроме того, поле, создаваемое ионами двухвалентных металлов, является достаточно сильным, чтобы удалить щелочные ионы от себя на несколько междуузлий.

Таким образом, с увеличением концентрации окислов двухвалентных металлов в стекле число подвижных щелочных ионов, располагающихся в междуузлии, уменьшается, а число узлов, куда могли бы попасть щелочные ионы, возрастает; оба указанных фактора приводят к повышению удельного объемного сопротивления стекла.

Обобщая сказанное, мы отметим, что структурная модель щелочного стекла позволила определить ряд энергетических величин

щелочного иона и объяснить природу электрической проводимости, исходя из конкретного представления расположения частиц в стекле, известное из данных рентгеноструктурного анализа стекол.

В заключение приношу глубокую благодарность доктору химических наук проф. Р. Л. Мюллеру за консультации, а также кандидату химических наук О. В. Мазурину за участие в обсуждении материала.

Ереванский армянский педагогический институт
им. Х. Абовяна

Поступило 10 VI 1958

Վ. Պ. Պետրոսյան

ՀԻՄՆԱՅԻՆ ԻՈՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԷՆԵՐԳԵՏԻԿ ՄԵԾՈՒՔՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄՆ ԸՍՏ ԱՊԱԿՈՒ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱՅԻՆ ՍՈՂԵԼԻ

Հաղորդում II

Ա մ փ ո ֆ ու մ

Ներկա աշխատանքում որոշվում է նատրիումի իոնի ակտիվացման ան էներգիան, որը պարունակվում է ապակու մեջ տարբեր պայմաններում, կախված կառուցվածքային մոդելից (տես նախորդ հաղորդումը):

Հաշվումների արդյունքները ցույց են տալիս, որ ապակիների հաղորդականությունը պայմանավորված է կամ իոնների՝ մեկ միջնահանգույցից մյուսը տեղափոխվելով, կամ հաղորդականությունը կրում է «էստաֆետային» բնույթ, երբ մի իոնը ամրանում է տեղում, իսկ մյուսը կարող է դուրս թռչել հալասարակշռության դիրքերից:

Այսպիսով ապակու կառուցվածքային մոդելը կարող է օգտագործվել Me_2O -ի ոչ մեծ (մինչև 20 %) կոնցենտրացիաների դեպքում ապակու մեջ գտնված իոնների մի շարք էներգետիկ մեծությունների որոշման համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. П. Петросян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 377 (1958).
2. В. П. Петросян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 247 (1957).
3. Р. Л. Мюллер, ЖФХ 6, 616 (1935).
4. О. В. Мазурин, Е. С. Борисовский, ЖТФ 27, 275 (1957).