

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 537.311+666.11

Некоторые вопросы теории электропроводности расплавленных стекол. I.

К. А. Костянян

Критически рассматриваются существующие теории электропроводности стекол. в частности теория Мюллера и теория абсолютных скоростей реакций, примененные Стюартом и Андерсоном.

Как известно, электропроводность веществ связана с направленным движением заряженных частиц под действием сил электрического поля и подчиняется статистическим закономерностям.

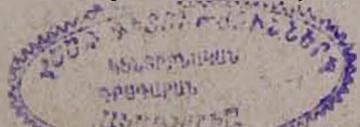
Этими закономерностями обусловлены и другие свойства веществ, также связанные с движением или взаимодействием многих частиц: диффузия, вязкость, скорость реакций и т. д.; поэтому развитие теории одного из этих свойств всегда имело некоторое влияние на развитие теорий других свойств. В этом отношении необходимо отметить, что теории химической кинетики всегда опережали развитие теорий других свойств и имели решающее влияние на формирование современных теорий электропроводности, вязкости, диффузии и т. д. Достаточно отметить, что такие понятия, как потенциальный барьер, энергия активации, активированное состояние и т. д. первоначально были применены в химической кинетике. В дальнейшем изложении, путем проведения параллели между теориями электропроводности и химической кинетики мы покажем, что эволюция теории электропроводности для стекол пошла по той основной линии, которая характерна для развития теорий химической кинетики: теория Аррениуса — теория бинарных столкновений — теория переходного состояния (теория абсолютных скоростей реакций).

Теория переходного состояния возникла в тридцатых годах нашего столетия и, как отмечает Кобозев, для химической кинетики уже является идейно истощенной [1]. Однако, применение этой теории к ряду явлений, обусловленных структурно-кинетическими превращениями в стеклах, обещает дать очень много интересного, особенно в аномальном интервале температур, когда происходит превращение хрупкого стекла в высоковязкое [2] или высоковязкого стекла в расплавленное.

Основным уравнением зависимости электропроводности стекол от температуры является уравнение простой экспоненты:

или
$$\left. \begin{aligned} \lg \chi &= A - \frac{B}{T} \\ \chi &= \chi_{\infty} e^{-\frac{v'}{T}} \end{aligned} \right\} (1)$$

где A , B , χ_{∞} и v' — постоянные, а T — абсолютная температура. Это уравнение справедливо в отдельности для твердого, высоковязкого и расплавленного состояний стекла (постоянные для каждого состояния имеют разные значения). Для



твердых стекол уравнение (1) известно под названием уравнения Раша и Гиррихсена [3]. Этим авторам и принадлежит первая интерпретация этого уравнения на базе закона Вант—Гоффа. Отметим, что первая теория химической кинетики — теория Аррениуса — также базировалась на законе Вант—Гоффа. Раш и Гиррихсен обращают внимание на соотношение

$$\frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = e^{-\frac{\nu}{T}}, \quad (1a)$$

выражающее, по их мнению, степень диссоциации проводящих ионов в стекле (взамен $\frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}}$ для водных растворов электролитов). Таким образом, постоянная λ_{∞} приобретает смысл электропроводности при 100%-ной диссоциации.

Первая теория электропроводности ионных проводников на основе представлений кинетической теории была разработана советским ученым Френкелем [4]. Впоследствии основные положения теории Френкеля были распространены Мюллером на стекла [5]. Эта теория в течение ряда лет развивалась, совершенствовалась и сыграла большую роль в науке об электрических свойствах силикатных и других неорганических стекол [6]. Необходимо отметить, что в литературе имеется несколько теоретических выводов уравнения (1), которые в основном исходят из кинетической теории [7—9], однако наиболее полной и последовательной является теория электропроводности Мюллера [6, 10], дающая возможность анализа теоретических величин предэкспоненциального множителя и энергии активации процесса электропроводности. Во всех вышеотмеченных теориях предэкспоненциальный множитель (и фактор) определяется частотой колебаний электропроводящего иона. С этой точки зрения имеется некоторое сходство между этими теориями и теориями мономолекулярных реакций Поляни и Вигнера [11], по которым предэкспоненциальный множитель определяется частотой колебаний атомов в молекуле.

По теории Мюллера, постоянные A и B в уравнении (1) равны

$$A = \lg [M] + P_{\tau},$$

$$B = \frac{\Psi'_{\phi}}{4,6R}, \quad (2)$$

$$\Psi'_{\phi} = \Delta\Phi + 2E,$$

где $[M]$ — концентрация щелочных ионов в стекле, $\Delta\Phi$ — энергия диссоциации, E — энергия смещения диссоциированного иона, R — газовая постоянная, а

$$P_{\tau} = P_0 = 4,98 - \lg \frac{\delta^2 \nu e}{900 kT} = 3,7 \pm 1. \quad (3)$$

Здесь $\delta = 2,7 \text{ \AA}$ — ширина потенциального барьера, $\nu = 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ — частота колебания, e — заряд электрона, k — постоянная Больцмана и T — абсолютная температура. Теоретическое значение фактора подвижности P_{τ} , по Мюллеру, находится в хорошем согласии с экспериментальными значениями, величина же Ψ'_{ϕ} , в зависимости от состава стекла, для твердых стекол может колебаться в пределах от 25 до 38 ккал/моль. В ряде работ Мюллера имеется указание на наличие энтропийного члена

$$\Delta S = 4,6 R (P_0 - P_{\tau}), \quad (4)$$

возникающего при переходе стекла в стабильное состояние (в стабильном состоянии $P_0 = P_{\tau}$ и $\Delta S = 0$), когда в силу локальных изменений структуры становится возможным изменение энтропии системы [10].

Теория электропроводности Мюллера относится прежде всего к твердым стеклам, однако им было доказано, что фактор подвижности P_s и энергетический фактор Ψ_ϕ (с переходом стекла в расплавленное состояние), претерпевают незначительные изменения, что указывает на одинаковый механизм электропроводности в твердом и расплавленном состояниях [6].

В настоящее время имеется ряд экспериментальных фактов, которые необъяснимы с точки зрения теории электропроводности Мюллера:

1. Энергия активации процесса электропроводности по Мюллеру определяется энергетической величиной Ψ_ϕ . Вместе с тем, изотермы сопротивлений натрий-боратных стекол, в зависимости от концентрации щелочного иона, лежат ниже изотерм натрий-силикатных стекол, в то время как энергетическая величина в первом случае больше (при одинаковой концентрации щелочного иона) [12].

2. Исследования фторидных стекол, проведенные Петровским, Лео и Мазуриным [13], показывают наличие анионной проводимости со значением предэкспоненциального множителя, значительно превосходящим теоретическое.

Кроме того, необходимо отметить одну особенность теории Мюллера; она относится к энтропийному члену. Уравнение (4) предполагает положительное значение энтропии, т. е., $P_s > P_T$, и с этой точки зрения теорию Мюллера можно считать теорией электропроводности систем с большими значениями предэкспоненциального множителя. По Мюллеру, ΔS , рассчитанное по уравнению (4), отождествляется с изменением энтропии системы и не является изменением энтропии при активации. Для стекол системы K_2O-SiO_2 значение P_s в области температур высоковязкого состояния ($500-700^\circ C$) колеблется от 5,7 до 7,2, что соответствует изменению энтропии по формуле (4) от 18 до 32 кал. при значении $P_T = 3,7$ [14].

Приведенные факты связаны с правильным учетом изменения предэкспоненциального множителя. С этой точки зрения, применение теории переходного состояния для исследования электропроводности стекол может дать хотя и не исчерпывающие, но дополнительные и интересные данные [15].

Как известно, „камнем преткновения“ всех теорий кинетики является величина предэкспоненциального множителя. В химической кинетике могут встречаться реакции, протекающие с разными скоростями (разделяемые на медленные, обыкновенные и быстрые), имеющие самые различные значения предэкспоненциального множителя. Существующие теории кинетики не только не могут предсказать порядок величины этого множителя, но и интерпретация полученных на опыте величин предэкспоненциального множителя не может считаться удовлетворительной даже в рамках теории переходного состояния.

Основные постулаты теории переходного состояния в применении к электропроводности стекол можно сформулировать следующим образом:

а) Переход электропроводящего иона из одного положения равновесия в другое происходит через „переходное“ или „активированное“ состояние; при этом ион находится на вершине энергетического барьера, высота которого характеризует энергию активации процесса электропроводности.

б) „Активированные“ ионы (дислоцированные ионы, по Френкелю [4]), находятся в нормальном термодинамическом равновесии с „неактивированными“ ионами.

в) У „активированного“ иона одна колебательная степень свободы заменена на поступательную в направлении поля („координата реакции“).

г) Электропроводность пропорциональна термодинамически равновесной концентрации „активированного“ иона и его подвижности.

К этому можно добавить еще следствие, вытекающее непосредственно из теории переходного состояния — электропроводность определяется не теплотой активации (энергия активации), а изменением свободной энергии активации. Вместе с тем, для электропроводности можно применять и основное уравнение переходного состояния

$$K^* = q \frac{kT}{h} \exp(-\Delta Z^*/RT), \quad (5)$$

где K^* — удельная скорость перехода иона из положения равновесия в переходное — „активированное“ (константа скорости), q — трансмиссионный коэффициент, k — постоянная Больцмана, h — постоянная Планка, T — абсолютная температура, ΔZ^* — свободная энергия при активации [15].

Первое применение теории переходного состояния для исследования электропроводности расплавленных силикатов принадлежит Бокрису, Китченеру, Игнатовичу и Томлинсону [16]. Для стекол применение этой теории было сделано Стюартом и Андерсоном [17]. В последнем случае выводилось общее уравнение, отражающее изменение электропроводности в широком температурном интервале (от твердого состояния стекла до расплавленного — жидкого). Вывод этого уравнения основан на общих принципах теории переходного состояния и, поэтому, здесь мы ограничимся рассмотрением той части этого вывода, которая является отличительной. Ниже приводится этот вывод в несколько упрощенном виде. Уравнение зависимости удельной электропроводности от температуры (также и при выводе формулы Стюарта и Андерсона) в окончательном виде можно написать следующим образом:

$$\chi = A^* \lambda^2 \exp\left(\frac{\Delta S^*}{T} - \frac{\Delta H^*}{RT}\right). \quad (6)$$

Здесь фактически постоянные χ и ν' уравнения (1) приведены в расчлененном виде. При сравнении уравнения (6) с уравнением (1) нетрудно заметить, что

$$\chi = A\eta^{1,2}, \quad (7)$$

а

$$\nu' = \frac{\Delta H - T\Delta S}{R},$$

где λ — расстояние между равновесными состояниями электропроводящего иона (ширина потенциального барьера), ΔS — изменение энтропии при активации и ΔH — изменение теплосодержания при активации. Из дырочной теории вязкости зависимость ширины потенциального барьера от температуры дается в следующем виде:

$$\lambda = a' \exp(-uT + mT^2), \quad (8)$$

где a' , u и m — постоянные, физический смысл которых остается невыясненным [18]. Подставляя λ в уравнение (6), получаем

$$\chi = a'' \exp\left(\frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} - 2uT + 2mT^2\right) \quad (9)$$

или

$$\lg \chi = -\frac{b'}{T} - bT + cT^2, \quad (10)$$

где $b' = \frac{\Delta H + T\Delta S}{R}$, а a'' , a , b и c — новые постоянные. По

Стьюарту и Андерсону, вывод уравнения (10) вышеприведенным способом является как бы теоретическим подтверждением сходности процессов текучести и проводимости, математически выражающейся уравнением Евстропьева—Литлтона [19, 20]:

$$\chi\eta^n = C, \quad (11)$$

где n и C — постоянные, физический смысл которых, так же как и для постоянных a' , u , m уравнения (8), остается неясным.

Согласно утверждению авторов этого вывода [17], при низких температурах уравнение (10), вследствие небольших значений третьего и четвертого членов, переходит в уравнение простой экспоненты — уравнение (1), а при высоких температурах, когда можно пренебречь членом $\frac{b'}{T}$ — в уравнение

$$\lg \chi = a - bT + cT^2. \quad (12)$$

В литературе имеется указание о том [17], что исследователи электропроводности стекла в расплавленном состоянии дают предпочтение

уравнению (12). Однако, часто имеющее место лучшее совпадение экспериментальных данных с расчетными по уравнению (12), по сравнению с простой экспонентой (1), для расплавленных стекол не может служить критерием правильности вывода уравнения Стюарта и Андерсона. Из-за неясности физического смысла постоянных в уравнениях (10) и (12) анализ этих уравнений по экспериментальным данным становится практически невозможным, а сравнительно лучшее совпадение данных по формуле (12), в сравнении с формулой (1), может быть обусловлено наличием трех постоянных в уравнении (12) взамен двух в уравнении (1). Кроме того, в большинстве случаев для расплавленного состояния стекла нельзя пренебречь членом $\frac{b'}{T}$. Так например, если в температурном интервале 1000–1400°C

принять величину $B = b' = 2500$, то член $\frac{b'}{T}$ изменится примерно на 0,3, чем нельзя пренебречь при расчете $\lg \eta$. С другой стороны, имеет место несоответствие значений коэффициентов A уравнения (1) и a уравнения (12). Как показывают экспериментальные данные, постоянная A в уравнении (1) может колебаться в пределах от 0,5 до 2,5, в то время как a имеет отрицательное значение, что видно из приведенной таблицы, и может колебаться в очень широких пределах. Таким образом, отсутствие теоретических значений постоянных в уравнении (10), выведенном Стюартом и Андерсоном на основании теории переходного состояния, не позволяет производить анализ этого уравнения с помощью экспериментальных данных, а приведенные выше соображения позволяют рассматривать вывод Стюарта и Андерсона как качественную интерпретацию уравнений (1) и (12).

Таблица

Значения постоянной a уравнения (12) для различных стекол

Вид стекла	Обозначение стекла и литер. источник	Значение a в уравнении (12)
Боросиликатное	BC-1 [21]	—5,60933
	BC-5	—7,66727
	BC-9	—2,05625
	BC-10	—16,27551
Натрий-кальций-магний-алюмосиликатное	1 [22]	—5,34379
	10	—3,391
	15	—7,129
Калий-силикатное	105 [14]	—5,2365
	107	—7,7804
	110	—4,0135

ՀԱԼՎԱԾ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒՅՅԱՆ ՏԵՍՈՒՅՅԱՆ ՄԻ ՔԱՆԻ ՀԱՐՑԵՐ: I.

Կ. Ա. Կոստանյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Չուգահեռ անցկացնելով քիմիական կինետիկայի տեսությունների և ապակիների էլեկտրահաղորդականության տեսությունների միջև, ցույց է տրված, որ երկու դեպքերում էլ զարգացումն անցել է նույն փուլերով: Քննարկված է ապակու էլեկտրահաղորդականության Մյուլլերի տեսությունը և ցույց է տրված, որ այդ տեսությունը չի կարող բացատրություն տալ պրակտիկայից հայտնի մի շարք փաստերի: Որպես ապակու էլեկտրահաղորդականության տեսության վերջին էտապ հատկապես կանգ է առնված անցման վիճակի տեսության և ապակու էլեկտրահաղորդականության մեջ նրա կիրառման հարցի վրա:

Անալիզված է անցման վիճակի տեսության օգտագործման մի փորձ, որը կատարվել է Ստյուարտի և Անդերսոնի կողմից: Անալիզը ցույց է տալիս, որ այդ հեղինակների ստացած բանաձևը զուտ որակական է, քանի որ նրա մեջ մտնող մի քանի հաստատունների ֆիզիկական իմաստը դեռևս բացահայտված չէ: Բացի այդ, ազատ անդամի նշանը, ըստ բանաձևի, պետք է լինի դրական, իսկ ինչպես ցույց են տալիս փորձնական տվյալները (տես աղյուսակը), այն բացասական է: Բերված անալիզը ցույց է տալիս, որ Ստյուարտի և Անդերսոնի բանաձևը դեռևս հնարավոր չէ օգտագործել էքսպերիմենտալ տվյալների մշակման համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. И. Кобозев, ЖФХ, 28, 2067 (1954).
2. S. J. Hahn, T. Ree, H. Eyring, Non-kristalline Solid, New York, 1960.
3. E. Rasch, W. Hinrichsen, Z. Elektrochem., 14, 41 (1908).
4. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, АН СССР, Москва—Ленинград, 1945.
5. Р. Л. Мюллер, ЖФХ, 6, 616 (1935).
6. Р. Л. Мюллер, ФТТ, 2, 1333 (1960); Р. Л. Мюллер, Сборник „Стеклообразное состояние“, АН СССР, Москва—Ленинград, 1960, стр. 245.
7. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, АН СССР, Москва—Ленинград, 1952.
8. Г. И. Сканава, Физика диэлектриков. Гос. Изд. тех.-теорет. лит.-ры, Москва—Ленинград, 1949.
9. Дж. Стевелс, Электрические свойства стекла, ИЛ, Москва, 1961.
10. Р. Л. Мюллер, ЖТФ, 25, 276 (1955).
11. E. Polany, K. Wigner, Z. phys. Chem., A. Haber Band, 439 (1928).
12. К. А. Костанян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 3 (1963); К. А. Костанян, К. С. Саакян, Э. М. Аветисян, Сборник „Электрические свойства и строение стекла“, Химия, Москва—Ленинград, 1964, стр. 39.
13. Г. Т. Петровский, Е. К. Лeko, О. В. Мазурин, Опт.-мех. пром., 1961, № 2, 18; Г. Т. Петровский, Е. К. Мазурин, Сборник „Электрические свойства и строение стекла“, Химия, Москва—Ленинград, 1964, стр. 50.

14. К. А. Костанян, Е. А. Ерзнкян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 613 (1964).
15. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакции, ИЛ, Москва, 1948.
16. J. O'M. Bockris, J. A. Klitchner, S. Ignatowicz, I. M. Tomlinson, Trans. Faraday Soc., 48, 75 (1952).
17. D. A. Stuart, O. L. Anderson, J. Amer. Ceram. Soc., 36, 27 (1953).
18. F. V. Hodgdon, D. A. Stuart, J. Appl. Phys., 21, 1160 (1950).
19. К. С. Евстропьев, ЖФК, 6, 454 (1935).
20. G. Morey, The Properties of Glass, New York, 1938.
21. К. А. Костанян, Э. М. Аветисян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 117 (1963).
22. К. А. Костанян, О. К. Геокчян, Стекло и керамика, 1964, №4, стр. 11.