

05.3

© 1992

О КОЛИЧЕСТВЕННОМ КРИТЕРИИ
СТЕКЛООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ВЕЩЕСТВАЛ.А. Б а й д а к о в, Л.Н. Б л и н о в,
Н.С. П о ч е п ц о в а

Ранее нами было показано, что стеклообразующую способность (G) моля вещества можно рассчитать, исходя из его атомных характеристик: суммарного главного квантового числа валентных электронов (n_{Σ}), участвующих в образовании химических связей, жесткости электронного каркаса химических связей (K) и общего зарядового числа электронов (Z_{Σ}). Взаимосвязь между этими характеристиками имеет вид [1]:

$$G = \frac{n_{\Sigma} \cdot K}{Z_{\Sigma}} \quad (1)$$

Расчет n_{Σ} и Z_{Σ} не вызывает затруднений, поскольку вклад в каждую из величин пропорционален мольной доле i -го компонента (x_i):

$$n_{\Sigma} = \sum n_i x_i, \quad (2) \quad Z_{\Sigma} = \sum Z_i x_i. \quad (3)$$

Однако расчет жесткости каркаса химических связей не однозначен в том случае, когда структурно-химический состав (СХС) расплава неизвестен, или химические связи имеют значительную долю ионной составляющей. Для преимущественно ковалентных расплавов жесткость каркаса связей представляет собой отношение числа дискретно локализованных химических связей (ℓ) к суммарному числу атомов (ν) в структурной единице (ce):

$$K = \frac{\ell}{\nu} \quad (4)$$

Так, в трисульфиде мышьяка (с.е. $AsS_{3/2}$) $K = \frac{3}{2.5} = 1.200$. Суммарное главное квантовое число, слагающееся из вкладов каждого из моля атомов трисульфида мышьяка ($As_{0.4} S_{0.6}$), равно: $n_{\Sigma} = 0.4 \cdot n_{As} + 0.6 \cdot n_S = 3.400$. Соответственно, общее число электронов в моле атомов трисульфида составит:

$$Z_{\Sigma} = 0.4 \cdot Z_{As} + 0.6 \cdot Z_S = 22.800.$$

Отсюда стеклообразующая способность расплава трисульфида

$$G = \frac{3.4 \cdot 1.2}{22.8} = 0.179.$$

Эта величина отклоняется от полуэмпирического уравнения [2]

$$G_{п.э.} = \frac{\sqrt{N^2 + A \cdot B} - N}{A}, \quad (5)$$

(где N – общее число ρ в моле вещества), характеризующего приведенную стеклообразующую способность расплава при его самопроизвольном охлаждении, примерно на 1 % (при допуске 10%), что говорит о возможности получить стекло состава As_2S_3 при медленном охлаждении расплава. При наличии в расплаве соединений модификаторов (соединения элементов катинообразователей с электроотрицательностью ЭО ≤ 1.6) понятие дискретно-локализованных химических связей теряет смысл, поскольку последние имеют значительную долю ионности, что приводит к увеличению жесткости электронного каркаса химических связей (ЭКХИС). В связи с этим необходимо ввести поправку на ионную составляющую химической связи вследствие ее дальнего действия, приводящей к увеличению жесткости ЭКХИС.

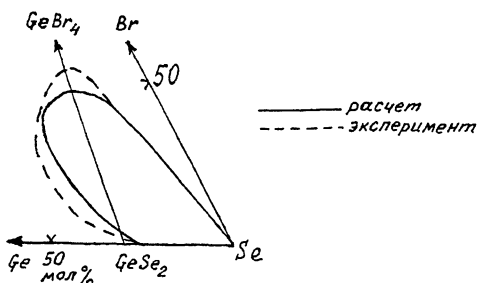
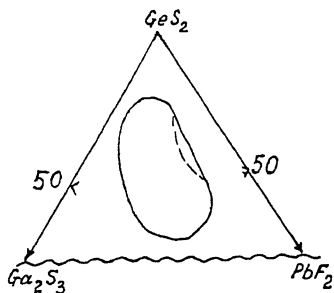
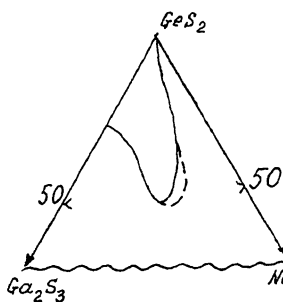
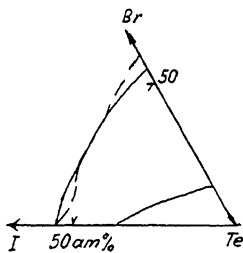
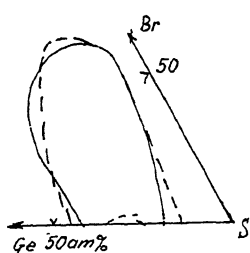
Предлагается проводить расчет величины K , используя формальную характеристику элемента – его степень окисления (окислительное число) (D) в веществе. Тогда величина K рассчитывается как произведение (сумма произведений) степени окисления элемента (элементов) на его мольную долю в веществе плюс мольная доля (сумма мольных долей) катионов-модификаторов. Эту поправку следует вводить только для элементов с ЭО ≤ 1.6 . Тогда для соединений стеклообразователей с дискретно локализованными ковалентными связями эта поправка равна нулю, т.к. степень окисления элемента, образующего ce , в данном случае равна числу химических связей. Рассмотрим это на конкретных примерах.

1. Трисульфид мышьяка As_2S_3 . В этом соединении число связей As и S равно 3 и, как следует из приведенного выше примера, расчет жесткости ЭКХИС по первой схеме дает $K_1 = 1.2$. Аналогичное значение K получается при расчете по степени окисления катинообразователя:

$$K_2 = 0.4 \cdot 3 = 1.2.$$

Здесь 0.4 – мольная доля As и 3 – его степень окисления в этом соединении.

2. $TlAsS_2$. Общепринятая структура этого соединения имеет вид:



Рассчитанные и экспериментальные области стеклообразования в халькогенидных системах $Ge-S-Br$, $Te-I-Br$, $Ga_2S_3-GeS_2-NaF$, $Ga_2S_3-GeS_2-PbF_2$, $Ge-Se-Br$.

Как видно из приведенных примеров, совпадение между K_1 и K_2 хорошее. Таким образом, используя формальную характеристику химических элементов в веществе – их степень окисления, главное квантовое число и общее число электронов в моле вещества с учетом мольной доли каждого из элементов, и введя поправку на ионную составляющую химических связей, можно рассчитать его стеклообразующую способность (G_T). Сравнив ее с полуэмпирической величиной ($G_{лэ}$), удовлетворяющей уравнению (5), описывающему кривую $G_{лэ} = f(N)$ [1–5], можно решить вопрос, будет

ли расплав застывать в виде стекла или кристалла при его самопроизвольном охлаждении.

Используя предложенные представления, был рассчитан ряд неизвестных ранее областей стеклообразования [6]. Последующий синтез соответствующих составов показал хорошее совпадение результатов расчета и эксперимента (см. рис.).

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Байдаков Л.А., Блинов Л.Н., Почепцова Н.С. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. В. 15. С. 954-957.
- [2] B a i d a k o v L.A., B l i n o v L.N. // Proc. Int. Simp. Solid. State Chem. 1986. CSSR. P. 75-76.
- [3] Байдаков Л.А., Блинов Л.Н. // Физ. и химия стекла. 1987. Т. 13. В. 3. С. 342-345.
- [4] Байдаков Л.А., Блинов Л.Н., Байдаков Е.Л. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1989. Т. 25. В. 9. С. 1581-1584.
- [5] B a i d a k o v L.A., B l i n o v L.N. // Proc. XV Int. Congress on glass V. New ideas in physics of glass. Leningrad, 1989. P. 2936-2943.
- [6] Байдаков Л.А. О формализации расчета стеклообразующей способности вещества. Тез. докладов II Всес. конф. по физике стеклообразных твердых тел. Рига-Лиелупе, 1991. 115 с.

Поступило в Редакцию
5 мая 1992 г.