

## СТРОЕНИЕ СТЕКЛА И МЕТОДЫ ЕГО ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИ ПОМОЩИ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

*А. И. Китайгородский, Москва*

С точки зрения современной теории материи возможны следующие модели структуры твердого тела:

1. Монокристалл, т. е. твердое тело, масса которого есть периодическая функция трех координат.

2. Поликристалл, т. е. конгломерат маленьких монокристаллов, связанных между собой силами атомного взаимодействия.

3. Аморфное твердое тело, масса которого не является периодической функцией координат (или, по современной терминологии, обладает периодом, равным бесконечности).

Других возможностей нет. Понятие твердого тела является вполне определенным в том смысле, что для него мы можем положить стремящейся к нулю вероятность обмена местами двух любых атомов (естественно, сказанное не относится к телу, энергетическое состояние которого нарушается каким-либо воздействием внешней среды). Этим определением мы разделяем тела жидкие и твердые, хотя, однако, и подчеркиваем возможность рассматривать твердое тело как граничное состояние жидкого тела. Закристаллизовавшаяся жидкость есть поликристалл; переохлажденная до стеклообразного состояния жидкость есть аморфное тело, как это будет показано ниже.

При исследовании строения того или иного стекла, так же, впрочем, как и при исследовании кристаллического вещества, подлежат разрешению два основных вопроса; эти два вопроса и составляют „проблему строения стекла“.

Во-первых, необходимо отнести данное стекло к одной из трех указанных групп, во-вторых, указать силы связи между отдельными атомами. Решение второго вопроса дает нам знание характера химических соединений, молекулы которых присутствуют в твердом состоянии как отдельные единицы. Проблема строения стекла, будучи поставлена таким образом, такова же, что и вопрос о строении любого другого твердого тела.

Очевидно, при разрешении первого из двух поставленных нами вопросов из рассмотрения выпадает первый род твердого тела. Стекло не является монокристаллом. Доказательства настолько при-

виальны, что могут быть опущены. Остаются две возможности: либо стекло есть поликристаллическое вещество, кристаллики которого чрезвычайно малы (так как визуально, либо микроскопом поликристалличности стекла обнаружить нельзя), либо стекло — аморфное вещество в смысле вышеприведенного определения. Для того чтобы произвести выбор между этими двумя гипотезами, нужно поставить следующий опыт.

Если для простоты в качестве объекта исследования выбрать стекловидный кварц, то, приняв гипотезу поликристалличности стекла, мы должны допустить, что этот объект представляет собой конгломерат кристалликов  $\text{SiO}_2$ . Зная структуру монокристалла  $\text{SiO}_2$ , легко рассчитать интерференционную картину, которая должна получиться, если  $\text{SiO}_2$  в поликристаллическом виде подвергнуть действию рентгеновских лучей.

Рентгенограмма (в случае съемки монохроматическим излучением) должна представлять собой ряд concentрических колец, средний радиус которых определяется структурой монокристалла. Резкость колец, т. е. их ширина в этом случае, должна определяться величиной кристалликов, а именно равняться

$$\frac{0,95 \lambda}{l \cos \vartheta} + b,$$

где  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения,  $2\vartheta$  — угол между падающим и рассеянным лучом и  $b$  — постоянная.

То, что все хорошие стекла, снятые монохроматическим излучением, дают на рентгенограмме 1—2 concentрических размытых кольца, было известно давно. Это было обнаружено впервые Дебаем и Шеррером примерно в 1920 г. При первоначальных исследованиях радиусы колец не ставились в связь с химическим составом стекла, измерения проводились не точно и противоречили друг другу. Первой работой, экспериментальный результат которой подтвердился последующими исследованиями, является работа Рэндалла, Руксби и Купера. Авторы исследовали несколько простейших стекол, в том числе и стекловидное  $\text{SiO}_2$ . Полученные при помощи  $\text{Mo K}_\alpha$ - и  $\text{Cu K}_\alpha$ -излучения дебаграммы позволили твердо установить угол  $\vartheta$ , соответствующий максимуму интенсивности первого кольца. При пересчете по формуле Брэгга оказалось, что найденному  $\vartheta$  соответствует межплоскостное расстояние, равное  $d = 4,33 \text{ \AA}$ . Кроме того, было обнаружено второе, гораздо более слабое по интенсивности кольцо, которому соответствовало  $d = 1,5 \text{ \AA}$ .

На основании указанного эксперимента авторы сделали заключение, что стекло является поликристаллическим веществом, состоящим из маленьких, размером  $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ см}$  (порядка 20 мо $\ell$ ) кристалликов кристобалита. Отсюда более широкое заключение: термин „аморфное“ или „стекловидное“ тело только количественно, а не качественно отличается от термина „кристаллическое“ тело.

Без расчетов авторы находят, что волластонитовое стекло состоит из кристаллов псевдоволластонита и стекло  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  из соответствующих кристалликов того же состава.

Мы ранее отметили, что гипотезу поликристалличности отвергнуть без специального экспериментального рассмотрения нельзя. Однако, какие экспериментальные доказательства должны быть даны, чтобы эту гипотезу принять? Прежде всего, если стекло есть конгломерат кристалликов кристобалита, то интерференционная картина стекла должна точно рассчитываться из известной структуры кристобалита. Однако наиболее близкое к  $4,33 \text{ \AA}$  межплоскостное расстояние кристобалита равно  $4,05 \text{ \AA}$  — разница, более чем в  $6\%$  (надо иметь в виду, что при измерении  $d$  дебаевским методом ошибка измерений лежит в третьем знаке). Таким образом уже здесь необходимы добавочные гипотезы, дабы спасти основную. Поэтому Рэндаллу приходится допускать возможность зависимости межплоскостного расстояния от числа образующих кристалл атомов.

Уже с первым обстоятельством можно помириться, только не имея лучшего. Однако остается второе, самое существенное возражение. Многочисленные исследования рекристаллизации металлов и сплавов показывают нам, что при нагревании поликристаллического образца размытые диффузные кольца рентгенограммы начинают сужаться, причем средний радиус кольца остается неизменным. Это явление естественным образом объясняется ростом кристаллов. Если же нагревать стекловидный  $\text{SiO}_2$ , то при неизменяющейся ширине и размытости основных колец на рентгенограмму вдруг накладываются резкие, смещенные относительно основных, кольца кристобалита. Кроме вышеуказанных возражений, существенно также и то обстоятельство, что при размере кристалликов  $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ см}$  интерференционная картина от стекла была бы в большой зависимости от предыдущей истории и происхождения материала, что, однако, не наблюдается. Эти экспериментальные опровержения делают, таким образом, гипотезу Рэндалла неприемлемой.

Гипотеза Рэндалла не встретила сторонников. Отношение к ней всех исследователей, работающих в области физико-химии и строения стекла, может быть охарактеризовано цитатой из статьи Г. В. Морей: „Из весьма ограниченного сходства рентгенограмм кристобалита и  $\text{SiO}_2$ -стекла Рэндалл утверждает, что в обычном стекловидном кварце  $80\%$  кристобалита. Наверное ни один из последующих исследователей не будет столь категоричен“. Из появившихся с 1930 г. по настоящее время работ, посвященных проблемам структуры стекла, а этих работ немало, только одна, вышедшая в 1936 г., защищает точку зрения Рэндалла<sup>1)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Это работа Валенкова и Порай-Кошиц, напечатанная в Z. Krist. (95. 195, 1936). Точку зрения этих авторов поддерживает Шишаков, исследовавший стекловидное  $\text{SiO}_2$  электронографическим путем. Сам Рэндалл от своей гипотезы строения стекла отказался в более поздних работах.

Противоречия гипотезы „кристаллитов“ позволяют даже методом исключений признать, что стекло есть аморфное тело (в смысле приведенного выше определения). Это положение подкрепляется, с одной стороны, серьезными теоретическими работами Захариасена и отчасти Хэгга относительно атомного расположения в стеклах и, главным образом, экспериментальными работами Уоррена и его сотрудников, очень точно и изящно проведенными.

Теория интерференции рентгеновских лучей и эксперимент заставляют нас, таким образом, предположить, что расположение атомов в стеклах не обладает никакой симметрией. В то же время это расположение и не вполне беспорядочно, так как расстояния между центрами атомов имеют минимум, определяющийся размером входящих в состав стекла атомов. Такое расположение атомов, согласно теории рентгеновских интерференций, дает дебаеграмму, состоящую из диффузных колец, радиусы которых связаны с какими-либо наиболее часто встречающимися межатомными расстояниями. Что во всяком случае общая идея в этом следствии из теории и эксперимента рентгеноструктурного анализа верна, сомневаться не приходится. Все характерные свойства „стекол“ (также, конечно, и органических) естественны для веществ с беспорядочным атомным расположением (изотропность, отсутствие температуры плавления, проводимость, отсутствие химической формулы). Эти естественные положения конкретизированы Захариасеном. Этот исследователь на основе весьма интересных рассуждений приходит к конкретному виду трехмерной, аperiодической решетки, в узлах которой и располагаются атомы стекла (понятие решетки здесь весьма специфично).

Естественно ждать, что рассмотрение характера основных стеклообразующих окислов позволит сделать ряд выводов касательно атомного расположения. Еще Гольдшмидт связывал способность к стеклообразованию окисла типа  $A_mO_n$  с отношением радиусов ионов  $R_A:R_O$ . Из того, что  $R_A:R_O$  у разных стекол колеблется между 0,2 и 0,4, Гольдшмидт делает заключение, что тетраэдрическое расположение кислородных атомов вокруг центрального катиона является характерным и необходимым спутником способности окисла к стеклообразованию. В этом допущении, несомненно, лежит зерно истины; однако  $BeO$ , для которого  $\frac{R_A}{R_O} = 0,3$ , стекла не образует. Очевидно, корень вопроса о стеклообразующей способности окислов лежит глубже. Этим другим фактором стеклообразования, по мнению Захариасена (а также и большого числа других исследователей), должна быть малая разница в значениях потенциальной энергии атомов в стеклообразном и кристаллическом окисле. Соотношение между энергиями кристаллической и стеклообразной модификаций окисла делает также понятным малую ско-

---

Результаты исследования Валенкова и Порай-Кошица, а также Шишкова обусловлены, по всей вероятности, нечисто проведенным экспериментом и произвольностью его объяснения.

рость превращения стекловидной формы в кристаллическую, т. е. объясняет устойчивость соответствующих стекол, а следовательно, и отвечает на вопрос о стеклообразующей способности окисла.

Отсюда и исходит основное допущение Захариасена, что стекла похожи по своей структуре на соответствующие кристаллические модификации. Кристаллохимия силикатов дает возможность принять, что и в стекле (так же, как и в силикатах) катионы окружены анионными полиэдрами. Так же, как и в кристаллах, полиэдры, соединяясь друг с другом, образуют пространственную решетку. Кристаллохимия учит нас, что энергия ионной связи группы атомов определяется, главным образом, координационным числом, а не способом соединения между собой анионных полиэдров. Поэтому отличие стекла от кристалла и лежит в неравенстве между собой углов между теми связями атомов, которые являются общими у двух полиэдров. Стекловидный кварц, согласно вышесказанному, состоит из тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , как и кристобалит. Расстояния между атомами внутри данного тетраэдра те же, что и для соответствующего кристалла. Каждый кислородный атом связан с двумя атомами Si (т. е. с двумя тетраэдрами). Данное атомное расположение не обладает никакой симметрией (также и трансляторной) только потому, что угол между двумя O—Si-связями различен для всех атомов кислорода. Таким образом отдельные тетраэдры соединены между собой случайно и беспорядочно, хотя отдельный участок стекловидного вещества и похож на отдельный участок кристалла.

Для того чтобы окисел  $\text{A}_m\text{O}_n$  мог образовывать и стекло и кристалл, необходимо, как думает Захариасен, чтобы кристаллическая решетка обладала энергией, близкой к потенциальной энергии трехмерной аперриодической решетки, в узлах которой располагаются атомы окисла, находящегося в стекловидном состоянии. Для этого же необходимо выполнение следующих требований: 1) атом A должен обладать небольшой координацией, 2) кислородный атом должен быть связан не более как с двумя атомами A, 3) кислородные полиэдры должны иметь между собой только общие вершины (не ребра и не грани), 4) минимум три угла каждого полиэдра должны принадлежать одновременно и другим полиэдрам (это условие является, собственно говоря, условием возникновения трехмерной решетки).

Если счесть наименьшее координационное число равным 3, то, имея в виду и остальные требования, в качестве стеклообразующих окислов можно будет упомянуть окислы типа  $\text{A}_2\text{O}_3$  — с координационным числом 3,  $\text{A}_2\text{O}_5$  и  $\text{AO}_2$  с координационным числом 4. Эти условия позволяют отнести к стеклообразующим следующие окислы:  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , что прекрасно совпадает с опытом. Интересно отметить, что стеклообразующие свойства  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  были найдены после выхода в свет работы Захариасена.

Относительно более сложных стекол формулы  $\text{A}_m\text{B}_n\text{O}$ , на основе тех же рассуждений, можно сделать целый ряд интересных замечаний (B — стеклообразующие катионы, а A — прочие катионы).

В могут быть окружены треугольниками О (тригональное расположение) или тетраэдрами О (тетраэдрическое расположение). Число атомов В, приходящихся на один атом кислорода, может быть вычислено из допущения трехмерной непрерывности тетраэдрического и тригонального распределения. В первом случае  $0,33 < n < 0,50$ , во втором —  $n = 0,67$ . Подсчет  $n$  для всех известных стекол изумительно подтверждает высказанное предположение. Только для небольшого числа стекол с большим процентным содержанием  $B_2O_3$   $n$  немного более 0,5.

Для того чтобы выполнялось основное требование этой теории, именно, чтобы была мала разница между потенциальными энергиями кристаллического и стекловидного состояния, необходимо, чтобы атомы А обладали большим радиусом и малым зарядом. Этим требованиям удовлетворяют К, Na, Ca, Si, Ba, Pb.

Первая часть рассуждений Захариасена, касающаяся строения стекла, находит самое решительное подтверждение в рентгеновском эксперименте. Результаты расшифровки рентгенограмм стекол (в основном работы Уоррена, см. ниже) не дают возможности существованию даже небольших сомнений относительно того, что стекло является аморфным телом (где под аморфным телом, как это неоднократно подчеркивалось, понимается тело, распределение массы которого не является периодической функцией координат и не зависит от времени). Гипотезы, противоречащие вышесказанной, как, например, гипотеза кристаллитов Рэндалла и др., не выдерживают критики современного эксперимента. Такой взгляд на строение стекла принят в настоящее время подавляющим большинством физиков, химиков и т. д., работающих в области стекла (Тамман, Мэрей, Вейль, Захариасен, Хэгг и др.).

Однако вопрос о причинах образования стекла данным соединением и о невозможности существования в стекловидном состоянии какого-либо соединения является в настоящее время в большей степени не выясненным.

Весьма плодотворная точка зрения Захариасена все же не может быть в этом отношении признана общей, годной для любых стеклообразующих соединений.

Интересные соображения, позволяющие объяснить причину стеклообразования некоторых тел, не подчиняющихся теории Захариасена, можно найти в вышедшей недавно работе Хэгга.

Этот исследователь обращает, совершенно справедливо, внимание на то, что рассуждения Захариасена применимы только в том случае, когда атомы кислорода образуют трехмерную решетку. Естественно, что теория Захариасена приведет нас к ложным результатам, если ее применить, например, к силикатным стеклам, у которых соответствующие кристаллы образованы цепями или слоями кислородных полиэдров. В этом случае нельзя предположить существования трехмерной аperiodической решетки, если считать, что координационные числа атомов в стекле и кристалле одинаковы. Противное заключение *a priori* неверно, ибо в этом случае слишком велика разница в энергиях расположения атомов в стекле

и кристалле. Допустить существование цепей и слоев в стекле значило бы признать его анизотропным. Таким образом ясна ограниченная применимость рассуждений Захариасена.

Не касаясь вопросов собственно структуры, Хэгг рассматривает возможные причины стеклообразования. Автор считает, что в случае соединений, обладающих склонностью давать стекла, отсутствует подвижность ионов и имеется относительно сильное межионное поле в плавне. Естественно, что эти два фактора, в свою очередь, главным образом, определяются сложностью структуры или, вернее, „островным“ ее характером. При большой разнице в силах связи внутри группы (островка) и между группами плавление состоит из обломков кристаллической решетки, которые затрудняют кристаллизацию. В качестве примера Хэгг приводит кристаллизацию  $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ . Плавление  $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$  состоит из боро-кислородных цепей и ионов кальция. Для роста кристаллического зародыша необходим или очень медленный процесс соединения обломков цепей между собой или разрушение цепей, на что нужна очень большая энергия. Естественно, по мнению Хэгга, что, перейдя некоторый предел подвижности ионов и цепей, мы получаем твердое стекло. Хэгг считает возможным перенести все вышеприведенные соображения на случай любого стеклообразователя.

Теория Хэгга, несомненно, содержит целый ряд весьма ценных указаний, которые позволяют более глубоко заглянуть в процессы стеклообразования; однако пишущий эти строки считает малоосновательными притязания автора на универсальность его объяснений. В первую очередь нам кажутся малоубедительными объяснения Хэгга процесса образования стекловидного кварца. Допущения равенства силы  $\text{Si}-\text{O}$  связей при низких температурах и в то же время различий между ними при температуре плавления не имеют никаких серьезных оснований; говорить, что часть оригинальной решетки кристалла содержится в плавне и делать отсюда вывод, что в этом случае кристаллизация затруднительна, — это по меньшей мере неубедительно.

Таким образом, соглашаясь с Хэггом, что явления полимеризации, ассоциации, образования островков и т. д. играют большую роль в процессах стеклообразования, нельзя признать его рассуждения адекватными всем требованиям теории стеклообразования.

То, что ионные кристаллы не образуют стекол, т. е. что связи в силикатах носят не ионный характер, а также, что процессы ассоциации играют большую роль в процессах стеклообразования, указывал неоднократно Вейль и мн. др.

Как с точки зрения физико-химических соображений, так и с точки зрения физических теорий, процесс изменения стеклообразующих свойств в зависимости от состава стекла (для простейших случаев) примерно одинаков. Известно, что при прибавлении  $\text{Na}_2\text{O}$  к  $\text{SiO}_2$  у сплава падает вязкость, и у сильноосновных стекол уменьшается способность к стеклообразованию. Натриевый метасиликат при обычном охлаждении уже не дает стекла.

По Вейлю увеличение числа ионов  $\text{Na}$  в стекле затрудняет ассо-

циацию молекул  $\text{SiO}_2$ , так как каждый ион Na окружает себя как бы оболочкой из молекул  $\text{SiO}_2$ . Упорядоченное и направленное действие иона на молекулу  $\text{SiO}_2$  объясняет увеличение вероятности образования центра кристаллизации. Очевидно, что все вышесказанное может быть трактовано и в духе теории Захариасена. Правда, последняя, в отличие от теории Вейля, учитывает, кроме того, увеличение числа атомов кислорода, изменяющее силы связей.

Известно, что Li снижает вязкость  $\text{SiO}_2$  больше, чем Na и K. С точки зрения Вейля это связано с силой соответствующих ионных полей. Последние, в свою очередь, связаны с размером иона и, следовательно, с межатомными расстояниями в соответствующих силикатах. Таким образом объяснения процессов стеклообразования простейших силикатов Вейля и Захариасена тесно связаны.

Мы уже отмечали выше, что рассуждения Захариасена и Хэгга относительно способностей веществ образовывать стекло основываются на допущении, что энергия расположения атомов в стекле весьма близка к энергии соответствующей кристаллической решетки. Однако в целом ряде случаев это допущение не подтверждается экспериментом. Известно, что теплоты плавления силикатов не малы по сравнению с таковыми других веществ; более того, известно, что многие силикаты, образующие стекла, обладают более высокими скрытыми теплотами плавления, чем другие силикаты, не застывающие в стекло. Например, скрытая теплота кристаллизации ортоклаза равна  $70 \text{ кал/г}$ , лейцита  $26 \text{ кал/г}$ . Однако ортоклаз не кристаллизуется, а лейцит не образует стекла. Целый ряд соединений, никогда не образующих стекол, обладает гораздо меньшими теплотами плавления. Например, скрытая теплота плавления  $\text{KNO}_3$  равна  $25 \text{ кал/г}$ .

Экспериментальная проверка всех приведенных выше гипотез развивается в настоящее время по двум направлениям. Во-первых, многочисленные исследования свойств стеклообразующих соединений имеют целью поиски определения характерных свойств стеклообразователя. Эта проблема, разрешение которой позволило бы нам объяснить, почему данное вещество является стеклообразователем, а другое нет, еще далека от разрешения.

Гораздо более плодотворны исследования структуры стекла, а именно методами рентгеноструктурного анализа. Уже сейчас очевидны большие возможности этого метода. Рассчитанная профотометрированная рентгенограмма стекла (пока что, это сделано только для простейших стекол) дает возможность с весьма большой точностью совершенно однозначно определить взаимное расположение атомов в стекле, а следовательно, не только характер строения стекла, но и характер существующих химических связей между отдельными атомами (а также и характер химических соединений), а также межатомные расстояния.

Начало этой работы положено Уорреном в 1934 г., т. е. всего лишь 4 года назад. В первой работе были исследованы простейшие стекла, состава  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ . Анализ рентгеновской интерференционной картины проводился сначала методом проб, а именно:

делалась гипотеза определенного атомного расположения, подсчитывалась теоретическая интерференционная картина, и результат сравнивался с экспериментом. Если известно взаимное расположение атомов в рассеивающем теле, а также атомные факторы, т. е. величина рассеивания данным атомом в функции угла рассеивания, то теоретическая интерференционная кривая может быть вычислена по формуле:

$$I = \sum_m \sum_n f_m f_n \frac{\sin \left( \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \right) r_{mn}}{\frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} r_{mn}}, \quad (1)$$

где  $f_m$  есть атомный фактор,  $r_{mn}$  — расстояние между атомами  $m$  и  $n$ ,  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения и  $2\theta$  — угол между падающим и рассеянным лучом. Нет надобности знать точно взаимное расположение бесконечного числа всех атомов друг относительно друга, если допустить, что взаимное расположение около каждого данного атома в небольших пределах одинаково. Допущение это совершенно законно — оно подчеркивает только тот факт, что интерференционный эффект обуславливается рядом постоянных межатомных расстояний.

Расчет показал справедливость расположения, приведенного в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

| Каждый атом Si окружен                             |                  |                | 2 атома кислорода, каждый из них окружен           |                  |                |
|----------------------------------------------------|------------------|----------------|----------------------------------------------------|------------------|----------------|
| число соседей                                      | химический знак  | расстояние в А | число соседей                                      | химический знак  | расстояние в А |
| 1                                                  | Si               | 0              | 1                                                  | O                | 0              |
| 4                                                  | O                | 1,60           | 2                                                  | Si               | 1,60           |
| 4                                                  | Si               | 3,20           | 3                                                  | O                | 2,62           |
| 6                                                  | O                | 4,0            | 6                                                  | SiO <sub>2</sub> | 4,00           |
| 12                                                 | SiO <sub>2</sub> | 5,20           |                                                    |                  |                |
| Непрерывное распределение, начиная от $R_1 = 6,05$ |                  |                | Непрерывное распределение, начиная от $R_2 = 4,55$ |                  |                |

Последние, принимающиеся в расчет атомы Si и O учитываются в виде сферической единицы с атомным фактором

$$f = f_{Si} + 2f - \frac{\sin 1,60 \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}}{\frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}},$$

дальше для каждого атома распределение для всех атомов непрерывно.

Что же представляет собой найденное правильным расположение атомов в стекловидном кварце? Из табл. 1 мы видим, что каждый атом Si является центром тетраэдра, в углах которого находятся атомы кислорода на расстоянии 1,60 Å. Каждый атом O имеет двух кремниевых соседей. Кислород лежит на прямой, соединяющей два атома кремния. Таким образом только два кислородных тетраэдра имеют вполне определенное расположение друг относительно друга. Расположение же остальных тетраэдров относительно данного совершенно беспорядочно. Как мы видим, опыты Уоррена блестяще подтверждают теорию Захариасена в части строения стекла.

Интересно заметить, что результаты этой работы позволяют сразу отбросить гипотезы об ассоциации молекул  $\text{SiO}_2$  в стекловидном кварце и дают возможность ответить на вопрос о химической связи между атомами. Очевидно, не имеет смысла говорить о существовании молекулы в стекловидном кварце. Естественно, нет оснований ожидать таких же положений во всех стеклах (ибо в этом отношении две существующие теории, Захариасена и Хэгга, противоречивы).

Определение структуры аморфных  $\text{SiO}_2$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  было произведено недавно Уорреном и его сотрудниками вновь, но уже с помощью анализа Фурье, обобщенного для случая некристаллических тел. Непосредственным расчетом может быть вычислено количество массы (в электронных единицах), заключенное между двумя сферами любых радиусов, построенными около любого центра (любого атома). Формула имеет вид:

$$\sum_m K_m 4\pi r^2 (\rho_m + \rho_0) = \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty s J(s) \sin rs \, ds,$$

где  $\rho_m$  — электронная плотность  $m$ -ого атома,  $K_m = \frac{f_m}{f_e}$ , причем  $f_m$  есть атомный фактор  $m$ -ого атома, а  $f_e = \frac{\sum f_m}{\sum Z_m}$  ( $Z_m$  — атомный номер атома  $m$ ),  $\rho_0$  — среднее число электронов на единицу объема,  $r$  — расстояние от какого-либо атома,  $s = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda}$ ,

$$J(s) = \frac{I - \sum f_m^2}{f_e^2},$$

где  $I$  — экспериментально измеренная интенсивность рассеяния без изменения длины волны в электронных единицах. Суммирование производится всюду по всем атомам молекулы.

В этом случае непосредственным результатом опыта является кривая радиального распределения электронной массы. Задача дальнейшего анализа заключается в отождествлении того или иного пика кривой с определенным атомом.

Кривая  $\Sigma K_m 4\pi r^2 \rho_m$ , вычисленная из кривой интенсивности рентгенограммы, полученной от стекловидного  $B_2O_3$ , дана на рис. 1. Первый пик на этой кривой соответствует расстоянию  $1,39 \text{ \AA}$ , причем площадь пика равна 470 электронам. Зная из исследований кристаллического  $B_2O_3$ , что расстояние В—О равно  $1,36 \text{ \AA}$ , мы смело принимаем первый пик кривой за сумму массы атомов бора, ближайших к атому О. Количество атомов кислорода, ближайших к бору, либо, наоборот, количество атомов бора, ближайших к кислороду, вычисляется из площади пика и эффективных чисел электронов в атомах. Оказывается, что атом бора окружен тремя атомами кислорода, а атом кислорода связан с двумя атомами бора; при этом мы принимаем, что атомы бора

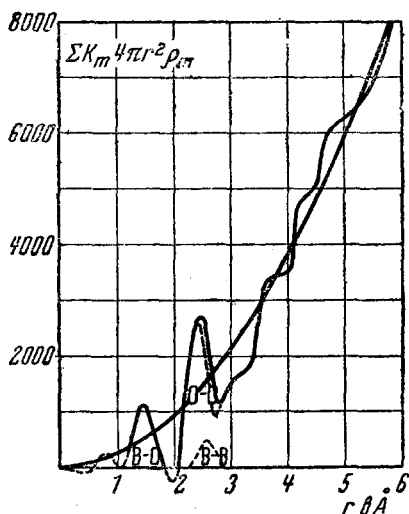


Рис. 1.

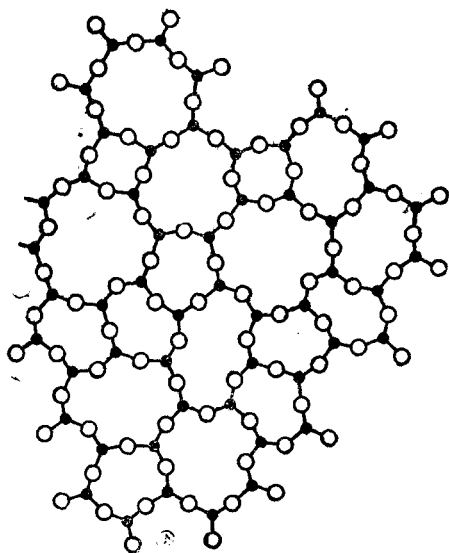


Рис. 2.

лежат примерно друг против друга. Остальные пики кривой радиального распределения позволяют определить расстояния между соседними атомами бора ( $B-B = 2,78 \text{ \AA}$ ) и между соседними атомами кислорода ( $O-O = 2,40 \text{ \AA}$ ). Все измеренные таким образом расстояния прекрасно укладываются в схему бесконечно протяженной треугольной сетки.

На рис. 2, принадлежащем Захариасену, изображена проекция атомного расположения  $B_2O_3$ .

Совершенно аналогичным образом был проведен анализ  $SiO_2$ -стекла, полностью подтвердивший приведенное выше исследование методом проб.

Школа Уоррена не ограничилась исследованием стекол, состоя-

щих из одного окисла. В настоящее время мы располагаем анализом структуры стекла  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  (Уоррен и Лоринг) и стекла  $\text{PbO} - \text{SiO}_2$  (Бэр). Эти исследования производились, разумеется, методом проб. Структура натриевых стекол определялась на основе рентгенограммы полученных с семи образцов стекол, с содержанием  $\text{Na}_2\text{O}$  от нуля до 46%.

Руководящей нитью исследования служила мысль, что число соседей у данного атома таково же, что и у соответствующего силиката в кристаллическом состоянии. Если молекулярная часть  $\text{Na}_2\text{O}$  в стекле есть  $x[\alpha \text{SiO}_2 (1-x)]$ , то относительное число атомов Na равно  $2x$ , Si  $(1-x)$  и O  $(2-x)$ .

При отсутствии атомов Na каждый атом O должен быть связан с двумя атомами Si. При наличии атомов Na приходится допустить, что только часть атомов кислорода связана с двумя атомами Si (обозначим их  $\text{O}_2$ ); атомы кислорода  $\text{O}_1$  связаны с одним атомом Si и одним атомом Na. Чем больше процент  $\text{Na}_2\text{O}$  в стекле, тем больше отношение числа атомов кислорода к числу атомов Si

отличается от двух и тем больше, следовательно, становится атомов  $\text{O}_1$ . Легко показать, что число атомов  $\text{O}_1$  должно быть рав-

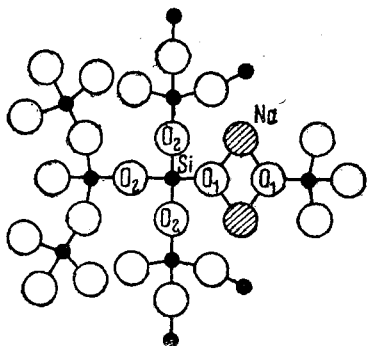


Рис. 3.

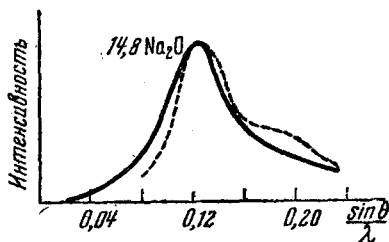


Рис. 4.

ным числу атомов  $\text{Na}^1$ ). На рис. 3 изображена предварительная схема (в ней существенно лишь число соседей) натриевых стекол.

Для производства расчета по формуле (1) необходимо подсчитать число соседей для всех сортов атомов стекла. Например, для атома кремния: ближайшими его соседями являются 4 атома кислорода на расстоянии  $y_1$  [соответствующий член в формуле (1) будет  $4f_{\text{Si}} f_o \frac{\sin y_1 s}{y_1 s}$ ].

<sup>1)</sup> Составляя очевидное равенство:

$$1\text{O}_1 + 2\text{O}_2 = 4\text{Si},$$

(число связей  $\text{Si}-\text{O}$ , заканчивающихся на атомах кислорода и кремния) имеем после простейших преобразований:

$$\alpha \text{O} + 2(1-\alpha) \text{O} = 4\text{Si}; \quad 2-\alpha = 4 \frac{\text{Si}}{\text{O}} = 4 \frac{1-x}{2-x} \alpha = \frac{2x}{2-x};$$

$$\frac{\text{O}_1}{\text{Na}} = \frac{\alpha \text{O}}{\text{Na}} = \frac{2x}{2-x} \frac{2-x}{2x} = 1.$$

Атомы  $O_2$ , окружающие кремний, связаны со вторым кремнием, находящимся на расстоянии  $y_2$  от исходного. Число этих атомов рассчитывается так: всего связей  $Si-O$  будет

$$O_1 + 2O_2 = \alpha O + 2(1 - \alpha)O = (2 - \alpha)O.$$

Таким образом число связей  $Si-O$ , приходящихся на атомы  $O_2$ , равно

$$\frac{2(1 - \alpha)O}{(2 - \alpha)O} = \frac{2 - 3x}{2 - 2x}.$$

Поэтому из 4  $O$ , окружающих атом кремния,  $4 - \frac{2 - 3x}{2 - 2x}$  из них связаны еще с одним атомом  $Si$ . Число  $\frac{4 - 6x}{1 - x}$  и будет числом ближайших кремниевых соседей к атому кремния [получаем член суммы, что в формуле (1),

$$\frac{4 - 6x}{1 - x} f_{Si} f_{Si} \frac{\sin y_2 s}{y_2 s} \Big].$$

Без рассуждения ясно, что число атомов кислорода, следующих по дальности (на расстоянии  $y_3$ ), будет равно  $3 \frac{4 - 6x}{1 - x}$ .

Еще одну группу ближайших атомов можно учесть; дальше же межатомные расстояния становятся все более неопределенными, начиная зависеть от ориентации тетраэдрических групп. Мы можем, начиная с некоторого момента, рассматривать распределение вещества около исходного атома непрерывным и без максимумов. Известно, что эта часть суммы (1) сказывается на значениях  $I$  при малых углах  $\theta$ . Поэтому, не желая учитывать ее, авторы не использовали начальную часть экспериментальной интерференционной кривой, получив зато право обрывать сумму (1) на 6—7-м члене. После составления рабочей формулы начинается кропотливая работа, заключающаяся в подборе значений  $y_1$ ,  $y_2$  и т. д., наиболее близко отвечающих эксперименту.

Мы приводим на рис. 4 теоретическую и экспериментальную кривую для одного из стекол, таблицу межатомных расстояний и схему атомного расположения (рис. 5).

Каждый кремний заключен в тетраэдре кислородных атомов. Кислородный атом либо принадлежит одновременно еще одному тетраэдру, либо связан с атомом натрия. Легко видеть, что всю структуру можно рассматривать как бесконечно протяженную сетку, составленную атомами  $Si$  и атомами  $O_2$ , причем атомы натрия всажены в различные пустоты сетки так, чтобы быть в контакте с возможно большим числом атомов  $O_1$ . Найденная структура полностью поддерживает теоретическую работу Захариасена.

Очень существенно, что и в случае бинарного стекла рентгеновский анализ позволяет решительно утверждать отсутствие каких бы то ни было молекулярных группировок в стекле. Больше того: понятие молекулы теряет для стекла свой смысл. Очевидно, что для кремниевых стекол это, безусловно, верно, ибо в отдельно существующей молекуле, например  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ , каждый атом Si был бы окружен только тремя атомами кислорода. Можно, подсчитав энергию такой конфигурации, убедиться в ее неустойчивости.

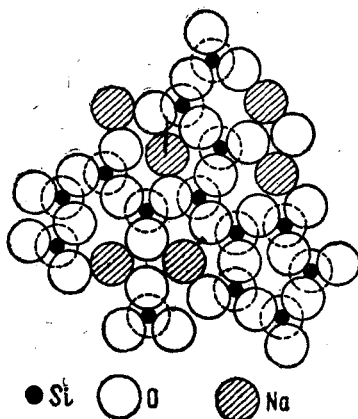


Рис. 5.

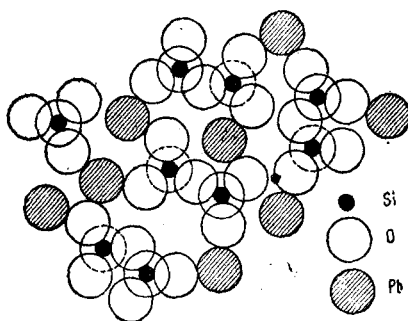


Рис. 6.

На ходе исследования свинцовых стекол мы не будем останавливаться. Приведем лишь схему атомного расположения (рис. 6) и таблицу межатомных расстояний.

Все выводы, сделанные относительно натриевых стекол, справедливы и для свинцовых.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Небольшой промежуток времени, в течение которого были сделаны попытки установить структуру стекол, оказался весьма плодотворным. В настоящее время можно считать окончательно решенным вопрос о том, к какому роду тел принадлежит стекло, а также о том, что такое аморфное состояние вещества. Методы рентгеноструктурного анализа дают возможность начать и широко развернуть исследование более сложных стекол, чем окислы и простейшие силикаты. Результаты этих исследований, давая непосредственно атомное расположение в стекле, позволяют по межатомным расстояниям судить о химической связи атомов, а следовательно, о природе имеющихся в стекле соединений.

Что же касается второго направления работ по теории стекла, именно по теории природы стеклообразующей способности окислов, то здесь сделано еще очень мало и из существующих теорий

### ТАБЛИЦА 2

| Соседи атома натрия |                 |                | Соседи атома кремния        |                  |                | Соседи атома кислорода $O_1$ |                  |                | Соседи атома кислорода $O_2$ |                  |                |
|---------------------|-----------------|----------------|-----------------------------|------------------|----------------|------------------------------|------------------|----------------|------------------------------|------------------|----------------|
| число соседей       | химический знак | расстояние в Å | число соседей               | химический знак  | расстояние в Å | число соседей                | химический знак  | расстояние в Å | число соседей                | химический знак  | расстояние в Å |
| 1                   | Na              | 0,00           | 1                           | Si               | 0,00           | 1                            | O                | 0,00           | 1                            | O                | 0,00           |
| 1                   | Na              | 3,85           | 4                           | O                | 1,60           | 1                            | Si               | 1,60           | 2                            | Si               | 1,60           |
| 4                   | O               | 2,35           | $10x : (1-x)$               | Na               | 3,45           | $(2-x) : (1-x)$              | O                | 2,65           | $4x(2-3x) : (2-x)^2$         | Na               | 2,35           |
| 5                   | Si              | 3,45           | $(4-6x) : (1-x)$            | Si               | 3,10           | $2 + 8x^2 : (2-x)^2$         | Na               | 2,35           | $3 + 2x : (1-x)$             | O                | 2,62           |
|                     |                 |                | $(3-x) - (2-3x) : (1-x)^2$  | O                | 4,00           | $4-2x : (1-x)$               | SiO <sub>2</sub> | 4,00           | $6-4x : (1-x)$               | SiO <sub>2</sub> | 4,00           |
|                     |                 |                | $(3-5x) : (4-6x) : (1-x)^2$ | SiO <sub>2</sub> | 5,20           |                              |                  |                |                              |                  |                |

### ТАБЛИЦА 3

[illegible]

ни одну нельзя применять без оговорок. Однако и здесь мыслим целый ряд экспериментов, главным образом методами рентгено-структурного анализа. Пишущий эти строки имеет в виду, главным образом: а) исследования при разных температурах тех же стекол, б) исследование стекол, полученных при различных скоростях охлаждения, которые, безусловно, помогут разрешить и эту проблему. Следует помнить, что в этой области не сделано буквально ничего.

---

## ЛИТЕРАТУРА

### Теория строения стекла

- G. Tamman, The Glassy State, 1933.  
G. Morey, Constitution of Glass, J. Am. Cer. Soc., 17, 315, 1934.  
E. Berger, Contributions to Theory of Glass, J. Am. Cer. Soc., 15, 647, 1932.  
W. Zachariassen, Atomic Arrangement in Glass, J. Am. Chem. Soc., 54, 3841, 1932.  
W. Rosenhain, Structure and Constitution of Glass, Published by Soc. of Gl. Tech., Engl., 1927.  
G. Hagg, Vitreous State, J. Chem. Phys., 3, 42, 1935.

### Рентгеновское исследование структуры

- J. Randall, H. Rooksby и B. Cooper, Structure of Glasses, J. Soc., Gl. Techn., 14, 219, 1930.  
B. Warren, X-Ray Diffraction of Vitreous Silica, Z. Krist., 86, 349, 1933.  
B. Warren и A. Loring, X-Ray Diffraction Study of Structure of Soda-Silica Glass, J. Am. Cer. Soc., 18, 269, 1935.  
B. Warren, X-Ray Determination of Structure of Glass, J. Am. Cer. Soc., 17, 249, 1934.  
G. Bair, The Constitution of Lead Oxide-Silica Glasses, J. Am. Cer. Soc., 19, 339, 1936.  
B. Warren, и H. Krutter, Fourier Analysis of X-Ray Patterns of Vitreous  $\text{SiO}_2$  and  $\text{B}_2\text{O}_3$  (готовится к печати).

### Формулы рассеивания

- Данилов, Теория рассеивания рентгеновских лучей в жидкостях, Успехи физ. наук, 14, 449, 1934.
-