

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. А. ШИШАКОВ

**О КРИСТАЛЛАХ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА**

*(Представлено академиком В. А. Кистяковским 10 IV 1939)*

Наибольшим успехом из современных теорий стеклообразного состояния пользуется теория Захариасена<sup>(1)</sup>, согласно которой стекла представляют собой трехмерную решетку, лишенную симметрии и периодичности, но в других отношениях напоминающую монокристалл. Особенно сильный успех выпал на долю этой теории после рентгенографических исследований Варрена<sup>(2)</sup>, который фотометрировал свои рентгенограммы и сравнивал полученные данные с теми интенсивностями, которые вычислялись теоретически при различных гипотезах касательно атомного расположения в стекле. Таким путем он и находил расстояния между различными атомами Si, O, Na и др. Теория получила настолько широкое признание, что даже авторы очень серьезных исследований<sup>(3)</sup> вынуждены были отказаться впоследствии<sup>(4)</sup> от своих воззрений.

Этот успех теории Захариасена-Варрена приходится здесь отмечать лишь ради того, чтобы показать, насколько непрочными были теоретические воззрения других исследователей. Но с самой теорией согласиться вряд ли возможно и вот по каким соображениям.

Тот факт, что при помощи Фурье-анализа удается получать кривые распределения интенсивностей, более или менее совпадающие с экспериментальными кривыми, не является достаточным доказательством правильности делаемых предположений о расположении атомов. Сходные кривые можно получать и при иных предположениях. Более того, несмотря на возможность выбора среди различных предположений, желаемое совпадение теоретической кривой с экспериментальной получается не всегда. В то время как для плавленого кварца Варрену удалось получить хорошее совпадение наблюдавшегося им первого сильного максимума с вычисленным, в случае стекла из окиси германия согласие получалось лишь в положении максимума, форма же его получалась на опыте и в теории весьма различной.

Теорией Захариасена-Варрена объясняются лишь очень немногие свойства стекол. Множество из тех свойств, которые имеют большое практическое значение, например механические, электрические, химические, в этой теории никакого отражения пока не находили. Имеются основания думать, что ей на этом пути пришлось бы столкнуться с рядом противоречий.

Представления Захариасена-Варрена об аморфности стекла находятся в противоречии с теми результатами, которые в 1936 г. электроногра-

Таблица 1  
 Результаты рентгенографических (Р) и электронографических (Э) исследований кварцевого стекла SiO<sub>2</sub>

Clark (1929) Р	Ran- dall (1930) Р	War- ren (1933) Р	Lewin and Oit (1933) Р	Dixit (1935) Э	Maxwell and Mosley (1935) Э	Шшаков (1935) Э	Hartleif (ионизационный метод) (1938 г.) Р			
							1-й образец	2-й образец	3-й образец	4-й образец
$d=7.15$ {	—	—	—	—	—	—	оч. сил. 8.33	оч. сил. 8.33	оч. сил. шир. 6.25	оч. сил. шир. 6.25
—	4.32	—	4.27	—	сил. шир. 4.2	{ слаб. 4.40 оч. сил. 4.03	—	—	—	—
2.52	—	—	—	—	сил. 3.7 шир. 2.52	{ оч. сил. 3.64 оч. сил. 2.52	оч. шир. 2.7	оч. шир. 2.7	оч. шир. сл. 3.1	сил. шир. 2.8
—	—	—	—	—	—	слаб. 2.17	слаб. 1.9	слаб. 1.8	—	—
—	—	—	—	—	—	» 1.99	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	» 1.65	сил. 1.47	сил. 1.47	сил. 1.47	сил. 1.47
—	4.5	—	1.61	1.55	—	средн. 1.42	—	—	—	—
—	—	—	1.24	—	сил. шир. 1.25	средн. 1.26	сил. 1.20	сил. 1.20	сил. 1.20	сил. 1.09
—	—	—	1.42	—	—	слаб. 1.11	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	» 1.01	—	—	—	—

фическим путем были получены автором настоящей работы<sup>(5)</sup>. Вопреки предсказаниям этой теории кварцевое стекло обнаруживает на электронограммах ряд резких линий (табл. 1). Насколько надежными являются полученные тогда результаты, показывают неудача попыток выдвинуть справедливые возражения против них. Возражения и ряд фактов, которые, наоборот, говорят в пользу этих результатов.

Обычное возражение против указанного толкования электронографических опытов автора основывается на кажущемся противоречии между рентгенограммами и электронограммами и в конечном счете также сводится к утверждению, что яркие и резкие линии на электронограммах могли бы возникнуть лишь в результате присутствия на образцах каких-то загрязнений.

В настоящее время представляется возможным, во-первых, ответить, что нет противоречий между рентгенограммами и электронограммами, и, во-вторых, дать некоторые новые разъяснения о природе тех кристаллов, из которых состоит кварцевое стекло. В табл. 1 сопоставлены наблюдавшиеся различными авторами<sup>(3, 2, 5, 6, 7)</sup> отражения  $\lambda$   $2 \sin \theta$  рентгеновских и электронных лучей от кварцевого стекла. Из этой таблицы и из совокупности литературных данных можно сделать следующие выводы. Резкие отражения и притом

в наибольшем количестве наблюдались лишь автором настоящей работы. Отсутствие на электронограммах отражения, соответствующего периодичности 7—8 Å, может быть объяснено тем, что отражение попадает в область густого фона, который всегда возникает вблизи центрального катодного пятна и остается поэтому незамеченным. Диаграммы, полученные другими авторами, содержат лишь размытые отражения и притом в небольшом числе. Размытость этих отражений не позволяет судить, являются ли они единичными или представляют результат наложения двух и более отражений. Однако сравнение всех этих данных друг с другом позволяет констатировать, что практически все размытые отражения находятся как раз на тех местах, где согласно электронограммам должны находиться самые интенсивные отражения. Наличие же более слабых отражений при современной технике рентгенографирования замечено быть не могло, так как они тонут в общем густом фоне.

Относительно природы кристаллов кварцевого стекла вопрос окончательно пока не выяснен, но имеющиеся данные<sup>(5,8)</sup> позволяют утверждать, что предпринятые попытки объяснений находятся в основном на верном пути. Чтобы иллюстрировать полученные в этом отношении результаты, можно привести табл. 2, где сопоставлены рядом электронографические данные для кварцевого стекла с новейшими точными электронографическими же данными автора для двухмерных или чешуйчатых кристаллов, единственной или главной составной частью которых являются слои состава  $\text{Si}_2\text{O}_5$ . Для удобства сравнения все электронографические данные, заимствованные из табл. 1, увеличены на  $1\frac{1}{2}\%$ . Это увеличение является хотя и не обязательным, но вполне допустимым, так как длины волн электронов в тех опытах вычислялись по напряжениям, измеренным шарами, при каковых условиях систематическая ошибка могла бы даже превзойти эти  $1\frac{1}{2}\%$ .

Таблица 2

Электронограммы от кварцевого стекла и часов-ярской глины

Кварцевое стекло (1935)		Часов-ярская глина (1938)		
Интенсивность	$\lambda/2 \sin \vartheta$	Интенсивность	$\lambda/2 \sin \vartheta$	Индексы
Слабая . . . . .	4.48	Оч. сильная . . . . .	4.470	(100)
Оч. сильная . . . . .	4.11	—	—	—
Сильная . . . . .	3.71	—	—	—
Оч. сильная . . . . .	2.57	Оч. сильная . . . . .	2.581	(110)
Слабая . . . . .	2.21	Слабая . . . . .	2.235	(200)
» . . . . .	1.68	Средняя . . . . .	1.689	(210)
Средняя . . . . .	1.50	Сильная . . . . .	1.490	(300)
Слабая . . . . .	1.45	—	—	—
Средняя . . . . .	1.29	Средняя . . . . .	1.290	(220)
Оч. слабая . . . . .	1.13	Слабая . . . . .	1.120	(400)
» . . . . .	1.03	» . . . . .	1.028	(320)

Конечно, этих данных еще недостаточно, чтобы они могли дать исчерпывающий ответ на строение кристаллов кварцевого стекла, но все же таблица позволяет констатировать наличие в обоих случаях тех линий, которые являются свойственными двухмерным кристаллам  $\text{Si}_2\text{O}_5$ . Лишние сверх них линии у кварцевого стекла вероятно являются следствием наличия третьего измерения у его кристаллов. Этот вопрос отчасти разбирался ранее<sup>(8)</sup>.

Таким образом вопрос о кристалличности кварцевого стекла теперь вряд ли возможно подвергать сомнению, причем можно считать устано-

вленным, что, каковыми бы ни были в целом эти кристаллы, наличие в них двухмерных слоев  $\text{Si}_2\text{O}_5$  является такой же характерной их особенностью, как и для кристаллов слюд, глин, пемз и т. п. Поэтому признать теорию Захариасена-Варрена не представляется возможным ни в отношении кварцевого стекла  $\text{SiO}_2$ , ни тем более в отношении многокомпонентных стекол, где на смутных рентгенографических данных основываться особенно рискованно.

В заключение нельзя не отметить, что теория Захариасена-Варрена повидимому находится в противоречии и с работами Гартлейфа<sup>(7)</sup>, опубликованными в 1938 г. Вместо того, чтобы определять интенсивность рассеяния рентгеновских лучей микрофотометрическим путем, как это делали другие, этот автор воспользовался значительно более точным непосредственным ионизационным методом. При этом ему удалось обнаружить на ряде образцов наличие резкого максимума рассеяния, соответствующего периодичности 8.33Å, каковой вряд ли может быть объяснен теорией Захариасена-Варрена. Укажем кстати, что весьма близкий к этому максимум наблюдался ранее также Кларком с сотрудниками<sup>(3)</sup> (табл. 4), что игнорировать теперь не приходится.

Коллоидо-электрохимический институт.  
Академия Наук СССР.  
Москва.

Поступило  
15 IV 1939.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. H. Zachariasen, Journ. Am. Chem. Soc., **54**, 3841 (1932).  
<sup>2</sup> B. E. Warren, Phys. Rev., **43**, 1048 (1933); ZS. f. Krist., **86**, 349 (1933); Phys. Rev., **45**, 657 (1934); Journ. Am. Cer. Soc., **18**, 269 (1935); **21**, 49 (1938) и др.  
<sup>3</sup> J. T. Randall, H. P. Rooksby a. B. S. Cooper, ZS. f. Krist., **75**, 196 (1930); G. L. Clark a. Amberg, Journ. Soc. Glas. Techn., **13**, 285 (1930).  
<sup>4</sup> J. T. Randall, The Diffraction of X-Rays a. Electrons by Amorphous Solids, Liquids a. Gases, London (1934); G. L. Clark, Ceram. Ind., **24**, 34 (1935).  
<sup>5</sup> Н. А. Шишаков, Nature, **136**, 514 (1935); Журн. техн. физ., **5**, 1840 (1935).  
<sup>6</sup> K. R. Maxwell a. V. M. Mosley, Phys. Rev., **47**, 330 (1935).  
<sup>7</sup> G. Hartleif, ZS. f. anorg. u. allg. Chem., **238**, 353 (1938).  
<sup>8</sup> Н. А. Шишаков, Журн. техн. физ., **7**, 1630 (1937).