

03;05.2

Перенос дефектов по цепочкам воды в гидрате сульфата меди

© Б.М. Горелов, К.П. Конин

Институт химии поверхности НАН Украины, Киев

E-mail: user@surfchem.freenet.kiev.ua

Поступило в Редакцию 2 марта 2004 г.

В окончательной редакции 21 мая 2004 г.

Показано, что в кристаллогидрате $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в сверхвысокочастотном электромагнитном поле имеет место поглощение, обусловленное переносом ионных дефектов по цепочкам молекул воды в кристаллической решетке. Цепочки образуют молекулы, локализованные вблизи атомов Cu в двух неэквивалентных междоузлиях. В цепочках проявляются две полосы поглощения, которые связываются с переносом ионных дефектов разного типа.

Известно [1], что по цепочкам молекул воды, удерживаемых водородными связями (нити Бернала–Фаулера), возможен перенос протона в виде ионных дефектов H^+ (или H_3O^+) и OH^- . Нити, устойчивые относительно действия температуры, могут образоваться в водных системах вблизи поверхности твердых тел и в кристаллах льда. Проводимость по таким нитям определяется структурным совершенством и вероятностью нахождения носителей заряда на концах цепочек. Естественно предположить, что молекулы H_2O могут построить устойчивые нити и в кристаллической решетке других твердых тел. Так, в гидрате $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ проводящие цепочки могут образовать молекулы H_2O , которые связаны водородными связями с атомным окружением и локализованы вблизи атомов Cu [2]. Локализация вблизи катионов может способствовать диссоциации молекул [1], появлению носителей заряда на концах нитей и стимулировать проводимость.

В настоящей работе исследован перенос ионных дефектов по водным цепочкам в кристаллогидрате $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в сверхвысокочастотном электромагнитном поле. Излучались дисперсные образцы со средним размером частиц $\sim 10 \mu\text{m}$ и насыпной плотностью $1.1\text{--}1.3 \text{ g/cm}^3$ до и после термического и радиационного (γ -облучения при комнатной температуре от источника ^{60}C) разрушения цепочек. Измерялись

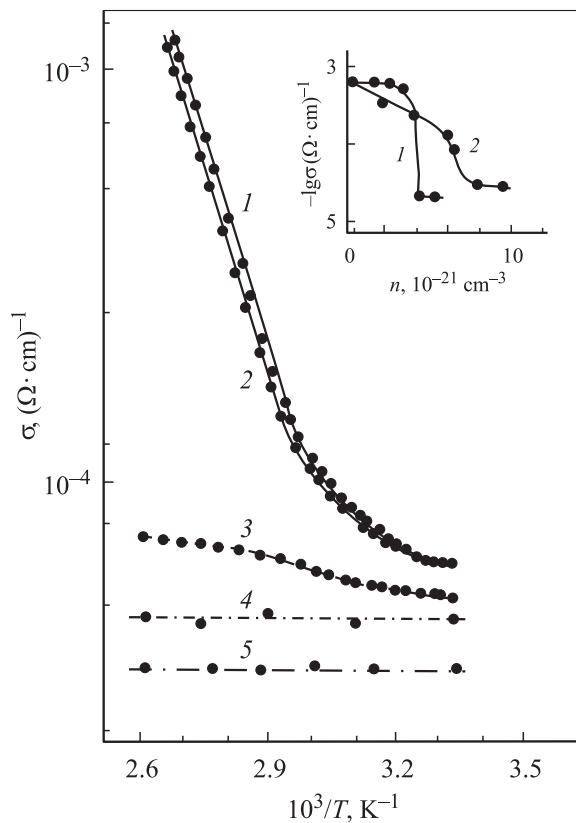


Рис. 1. Температурные зависимости проводимости до и после термического удаления $8 \cdot 10^{20}$ (1), $2.3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (2) молекул H_2O из первого связанного состояния и $6.5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (3) молекул из первого и второго связанных состояний, $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (4) и $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5). На вставке — зависимости проводимости при $T = 82^\circ\text{C}$ от числа молекул H_2O , термически удаленных из первого связанного состояния (1) и первого и второго состояний (2).

проводимость и коэффициент отражения в диапазоне частот 8–12 НГц методом короткозамкнутой линии с помощью индикатора Я2Р-67.

Проводимость исходных образцов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ характеризуется резким ростом в области температур $T \geq 25^\circ\text{C}$ (рис. 1). При $T \geq 50^\circ\text{C}$ поведение $\sigma(T)$ можно представить в виде $\sigma(T) = C \exp(-E/kT)$,

где k — постоянная Больцмана, $C = 6.0 \cdot 10^5 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, $E = 0.65 \text{ eV}$. В кристаллической решетке $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ содержится три связанных состояния молекул воды, которые удаляются при отжиге образцов при температурах ~ 95 , 110 и 240°C . В двух первых состояниях молекулы (по $\sim 5.5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) локализованы вблизи атомов Cu $(0,0,0)$ и Cu $(1/2, 1/2, 0)$, а в третьем состоянии — вблизи атомов O группы SO_4 [2]. Удаление молекул H_2O из первого состояния не влияет на $\sigma(T)$, пока число молекул, заполняющих состояние, $n \geq 2.3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (рис. 1, кр. 2). С ростом числа удаленных молекул $\sigma(n, T)$ скачкообразно падает, величина скачка с понижением T уменьшается, и при $n < 2.3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ $\sigma(n, T)$ не зависит от T , хотя в решетке молекулы H_2O находятся в трех связанных состояниях (рис. 1, вставка, кр. 1). Одновременное удаление молекул H_2O из двух связанных состояний при нагреве образцов до 115°C приводит к падению $\sigma(n, T)$ и ослаблению скачкообразного изменения с температурой (вставка на рис. 1, кр. 2). Так, если в двух состояниях находятся $4.5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ молекул, то поведение $\sigma(T)$ описывается параметрами $C = 2.2 \cdot 10^4 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, $E = 0.04 \text{ eV}$ (рис. 1, кр. 3). Кроме того, после отжига воды из первого и второго состояний σ соединений $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ не меняется с температурой (рис. 1, кр. 4, 5).

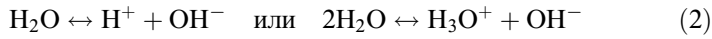
Таким образом, молекулы воды стимулируют резкий рост проводимости, когда занимают два неэквивалентных междоузлия решетки вблизи атомов Cu и их количество не менее $(2.3-3.5) \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Скачкообразное поведение и резкий рост $\sigma(n, T)$ свидетельствуют, что поглощение поля не связано с переходами в диполях H_2O или H_3O^+ , OH^- . В случае дипольных переходов проводимость

$$\sigma(\omega) = \frac{n\mathbf{D}^2}{3kT} \frac{1}{1 + \exp(W/kT)} \frac{\omega^2\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (1)$$

где n — концентрация диполей, \mathbf{D} — дипольный момент, W — энергия дипольного перехода, τ — время релаксации [3], пропорциональна $n\mathbf{D}^2$ и практически постоянна в интервале температур $20 \leq T \leq 120^\circ\text{C}$. Дипольное поглощение, вероятно, определяет постоянную величину $\sigma(n, T)$ после отжига воды из связанных состояний.

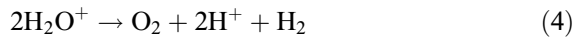
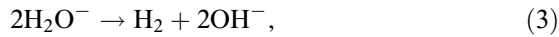
При заполнении молекулами H_2O двух типов междоузлий решетки резкий рост $\sigma(n, T)$ имеет место, когда число молекул в междоузлиях, при постоянных решетке $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $6-10 \text{ \AA}$ [2], достаточно для создания непрерывных цепочек молекул в объеме кристаллов. Кроме

того, протонный перенос проявляется, когда $T \geq 25^\circ\text{C}$, что можно связать с началом диссоциации молекул воды в кулоновском поле катионов Cu^{2+} как



и образованием на концах цепочек ионных дефектов двух видов. Проводящие нити построены молекулами двух состояний, локализованных вблизи атомов Cu. В создании цепочек, по-видимому, участвует часть молекул первого связанного состояния, так как σ не меняется при изменении n в интервале $n > 2.3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Одновременное термическое удаление молекул из двух состояний ведет к понижению $\sigma(n, T)$, по-видимому, из-за разрыва цепочек и уменьшения числа проводящих нитей.

Разрывы проводящих нитей можно создать с помощью γ -облучения. Известно [4], что соли гидратов устойчивы относительно разложения при облучении дозами $D \leq 1.5 \text{ MGy}$. Поэтому облучение малыми дозами $D \leq 150 \text{ kGy}$, не разрушая решетку гидрата, стимулирует радиолит кристаллизационной воды как [5]



с образованием разрывов цепочек и одного ионного дефекта H^+ или OH^- на концах нитей.

Действие облучения ослабляет поглощение электромагнитного поля и сходно с влиянием термического удаления молекул H_2O одновременно из первого и второго связанных состояний (рис. 2). При этом, если в образцах $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ до и после облучения дозами 0.1–1 kGy проявляется одна полоса поглощения с максимумом при $\omega = 10 \text{ GHz}$ (рис. 2, кр. 1, 2), то в интервале 10–50 kGy разрешаются две полосы, разделенные энергетическим интервалом $\hbar\omega \approx 1 \cdot 10^{-6} \text{ eV}$, которые наблюдаются при комнатной температуре, и их интенсивность растет с температурой (рис. 2, кр. 3, 4). Поведение $\sigma(T) = C \exp(-E/kT)$ на частотах 9.5 и 11 GHz характеризуется параметрами соответственно $C = 4.1 \cdot 10^{-3}$ и $3.7 \cdot 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, $E = 0.16$ и 0.09 eV . Увеличение D до 150 kGy подавляет поглощение и рост σ с температурой, что свидетельствует о разрушении водных цепочек и отсутствии протонного переноса (рис. 2, кр. 5).

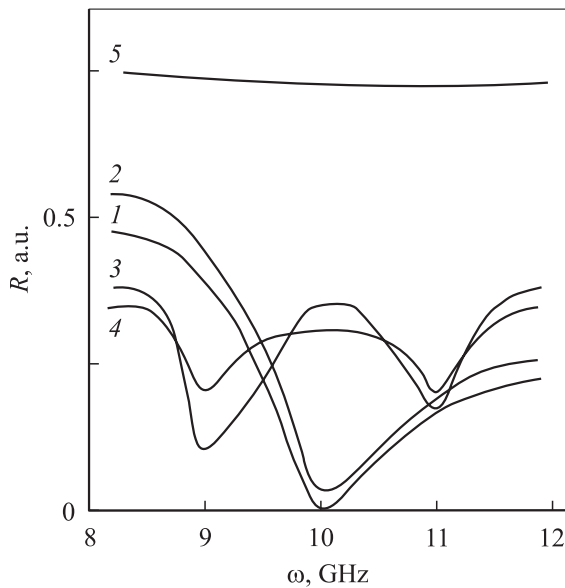


Рис. 2. Спектры отражения при температуре 80°C после γ -облучения дозами 0.1 (1), 1 (2), 10 (3), 50 (4) и 150 (5) kGy.

Появление двух полос поглощения после облучения можно связать с образованием одного типа ионов H^+ или OH^- на концах цепочек и разделением цепочек на два вида, по которым переносится соответственно положительный или отрицательный заряд. В исходных образцах оба типа ионных дефектов локализованы на концах цепочки, и в переносе, по-видимому, участвует более подвижный ион H^+ и один тип заряда.

Поскольку интервал энергий, разделяющий полосы поглощения, $\hbar\omega \ll kT$, то различия в энергии из-за разной конфигурации молекул в цепочках и полоса разрешенных энергий протонов при переносе в цепочках значительно меньше kT . Тепловые колебания атомов решетки и молекул H_2O , вероятно, не влияют на энергетический спектр носителей в нитях. Рост σ с температурой указывает, что в интервале обратимого изменения $\sigma(T)$, ограниченного температурой десорбции воды из первого связанного состояния, структура цепочек

не разрушается при повышении T . Повышение σ с температурой можно связать с увеличением числа дефектов на концах нитей, из-за роста вероятности и выхода реакции диссоциации (2), и подвижности протонов в цепочке. Так, в солитонной модели протонного переноса при устойчивой конфигурации цепочек скорость переноса протона

$$k_0 = \omega_0 \exp(-E_s/kT), \quad (5)$$

где ω_0 — параметр, зависящий от высоты барьера между молекулами, E_s — энергия солитона [1], что может привести к росту подвижности и σ с температурой.

Отметим, что поведение $\sigma(T)$ можно связать с переносом заряда ориентационными дефектами Бьерума, который имеет активационный характер и сопровождается вращением молекул воды [1]. Однако связь σ с миграцией ориентационных дефектов маловероятна, так как в кристаллической решетке $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в интервале температур 20–88°C вращения молекул воды не наблюдается [2].

Таким образом, в $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ перенос ионных дефектов в цепочках молекул воды проявляется при условии, что в кристаллической решетке молекулы H_2O заполняют два неэквивалентных междоузлия вблизи атомов Cu при концентрации не менее $1.7 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ молекул в каждом типе междоузлий. Перенос усиливается с ростом температуры, и ширина энергетического спектра заряда, переносимого в нитях, по видимому, менее 10^{-6} eV .

Список литературы

- [1] Антонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.В. Основы физики воды. Киев: Наукова думка, 1991. 672 с.
- [2] Vason G.E., Curry N.A. // Proceed. Roy. Soc. Ser. A. 1962. T. 266. N 1324. P. 95–108.
- [3] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических твердых телах. М.: Мир, 1974. 472 с.
- [4] Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М.: Наука, 1987. 448 с.
- [5] Хенли Э., Джонсон Э. Радиационная химия. М.: Атомиздат, 1974. 415 с.