

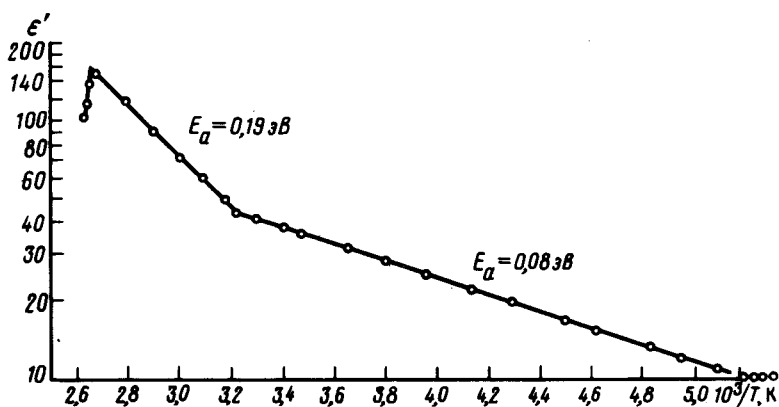
ПОЯВЛЕНИЕ БОЛЬШИХ АКТИВИРУЕМЫХ ТЕМПЕРАТУРОЙ ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТОВ У КЛАСТЕРОВ СЕРЫ В ПЛОТНОСТЯХ ЦЕОЛИТА

*Е.Н. Богомолов, Е.К. Кудинов, Т.М. Павлова,
В.П. Петрановский*

Получена решетка кластеров серы S_{28} в полостях цеолита Na A. Диэлектрическая проницаемость системы ϵ' активационно растет с температурой и достигает значений ~ 160 , что существенно больше, чем у исходных компонентов, затем резко падает. Предполагается, что рост ϵ' вызван термическим возбуждением в кластерах ян-теллеровских состояний, которые, взаимодействуя с окружением, образуют свободные дипольные моменты.

Используя цеолиты как диэлектрические матрицы, можно получать вещество в ультрадисперсном состоянии [1]. Особенный интерес в этом отношении представляют халькогены, обладающие большим числом стабильных и метастабильных конструкций.

Сера, как и другие халькогены, может быть введена в полости атомных диаметров цеолитов двумя способами: путем адсорбции и под давлением из расплава. В первом случае в полостях образуются отчетливые молекулярные конструкции, например, два кольца S_8 [2], кольцо Te_8 [3], во втором – кластеры по 23 – 29 атомов, содержащие в себе различные стабильные и нестабильные молекулярные фрагменты [4]. Полости цеолитов Na A имеют диаметр $11,4 \text{ \AA}$ и под давлением полностью заполняются 28 атомами серы. На каждую большую полость приходится малая, диаметром $6,6 \text{ \AA}$, в которую входит еще 4 атома серы.



Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' NaA – S на частоте $f = 10^3$ Гц с двумя значениями энергии активации E_a

В наших образцах общее число атомов серы в одной большой и одной малой полостях, определенное по измеренной плотности образцов,

составило 32 атома, что является практически предельным заполнением цеолита. Введение серы из расплава осуществлялось под давлением 8 кбар и $T = 700\text{K}$. Монокристаллы цеолита с серой Na A — S были спрессованы в таблетки, на которых с помощью золотых контактов проводились измерения в вакууме и атмосфере инертного газа.

Концентрация полостей в цеолите составляет $\sim 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, общий объем полостей составляет $\sim 50\%$ объема кристалла цеолита и, таким образом, система Na A — S представляет собой композицию двух подрешеток равных объемов ультрадисперсных диэлектриков, каждый из которых по отдельности имеет статическую диэлектрическую проницаемость $\epsilon_{\text{стат}} < 10$. Оказалось, однако, что диэлектрическая проницаемость ϵ' системы Na A — S достигает значения ~ 160 , что в пересчете по композиционным формулам на кластерную серу составляет ~ 500 . Если серу заменить таким же количеством воды ($\epsilon_{\text{ст}} = 81$), то система имеет всего $\epsilon' \sim 20 - 30$. Таким образом, в полостях цеолита кластеры серы приобретают значительный дипольный момент, бо́льший, чем у воды в несколько раз.

Зависимость $\epsilon'(T)$ (рисунок) хорошо описывается активационным законом $\epsilon' \sim \exp E_a / kT$ с энергией активации $E_a = 0,08 \text{ эВ}$ в области температур $193 \text{ K} \leq T \leq 313 \text{ K}$ и значением $E_a = 0,19 \text{ эВ}$ для температур $313 \text{ K} \leq T \leq 374 \text{ K}$. При более низких температурах $120 \text{ K} \leq T \leq 193 \text{ K}$ ϵ' практически не зависит от температуры. При $T = 374 \text{ K}$ экспоненциальный рост $\epsilon'(T)$ сменяется резким спадом, при этом имеется гистерезис по температуре. По-видимому, при $T = 374 \text{ K}$ происходит частичное или полное "плавление" кластеров S_{28} , нарушающее их структуру, их молекулярный состав. При более высоких температурах стабильных результатов получить не удается, вследствие интенсивной термической деструкции образца.

Экспоненциальный рост $\epsilon'(T)$ можно объяснить термической активацией дипольных возбуждений в кластере серы. Столь большие значения диэлектрической проницаемости могут быть получены, по-видимому, только в рамках ориентационного механизма поляризации. Такими дипольными возбуждениями могут быть, например, молекулы S_3 , S_4 , существующие в нескольких структурных модификациях. Ранее, в оптических спектрах кластеров серы в наших образцах наблюдались полосы, соответствующие молекулам S_3 , S_4 [4], т. е. неустойчивые состояния серы S_3 , S_4 стабилизируются в полостях цеолита. Ввиду того, что эти молекулы являются ян-теллеровскими [5] вполне естественно, что при взаимодействии с матрицей цеолита они могут приобретать дипольный момент.

Заменив с помощью ионного обмена в цеолите часть ионов Na^+ на ионы Li^+ , которые имеют меньший диаметр и более слабые адсорбционные свойства, мы получили температуру спада $\epsilon'(T)$ равную $T = 341 \text{ K}$. По-видимому, возбуждение дипольных моментов в кластере связано со взаимодействием с центрами адсорбции, представляющими собой ионы щелочных металлов на стенках полостей цеолита.

Таким образом, в диэлектрических матрицах с полостями атомных размеров можно не только стабилизировать метастабильные и получать неизвестные ранее модификации веществ, но и по-видимому использовать их в тех или иных физических явлениях. Сама метаста-

бильность этих состояний уже обуславливает высокую чувствительность их физических свойств к внешним воздействиям, что может оказаться полезным при разработке материалов для электроники.

Физико-технический институт
им. А.Ф.Иоффе
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
16 июля 1979 г.

Литература

- [1] В.Н.Богомолов. УФН, 124, 171, 1978.
 - [2] K.Seff. J. Phys. Chem., 76, 2601, 1972.
 - [3] В.Н.Богомолов, А.И.Задорожный, В.П.Петрановский, А.В.Фокин, С.В.Холодкевич. Письма в ЖЭТФ, 29, 411, 1979.
 - [4] С.А.Аверкиев, Л.С.Агроскин, В.Г.Александров, В.Н.Богомолов, Ю.Н.Волгин, А.И.Гутман, Т.Б.Жукова, В.П.Петрановский, С.В.Холодкевич. ФТТ, 20, 434, 1978.
 - [5] В.Meyer, K.Spitzer. J. Phys. Chem., 76, 2274, 1972.
-