

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КОНЦЕПЦИИ О ДЕФЕКТАХ В ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ПРОТОННЫХ ПРОВОДНИКОВ

Байков Ю.М.

*Санкт Петербург, Российская Федерация 194017
e-mail: baikov.solid@gmail.com*

Понятия «Механизм протонной проводимости по Гротгусу» как и «Дефектная пара по Френкелю» постоянно используются в современной научной литературе при рассмотрении процессов ионного переноса различного типа, несмотря на то, что они были сформулированы 212 и 93 года назад соответственно. Более того они относились первоначально только к жидкому состоянию (Гротгус), и лишь через 100 лет оказались полезными и для твердотельным материалам (Френкель). Интересно, что общей особенностью этих концепций является представление о «диссоциации» атомно-молекулярных структурообразующих единиц конденсированной фазы. Именно это позволяет предполагать общую особенность химических механизмов формирования условий диффузионного и/или упорядоченного переноса заряда и/или массы переноса. Определенная общность механизмов переноса представляет как научно-исторический факт, так и возможность изучения и понимания роли дефектов, особенно в твердой фазе. Здесь можно выделить два момента, демонстрирующие важность креативного подхода не только для физической химии твердых тел, но и для понимания прикладных задач.

1. История интереса к электропроводности в конденсированных средах насчитывает не менее четверти тысячелетия(!) и решающим «прорывом» здесь явилось открытие «вольтова столба». Электрохимическая ячейка сформировала вопрос для научного сообщества «Что происходит в ней, как происходит разложение воды?» Отсутствие заряженных частиц в жидкой воде по понятиям того времени не могло также объяснить и протекания электрического тока. И здесь решающую идею выдвинул Теодор Гротгус: [1,2]. Однако его первоначальная идея о необходимости электрического поля для диссоциации молекул воды в дальнейшем была уточнена. Главной причиной диссоциации является химическое взаимодействие структурообразующих частиц, а электрическое поле является движущей силой для направленной миграции заряженных частиц. Естественно, что при обращении к твердым телами вопрос о миграции требовал ответа на второй вопрос, как и почему ионы и атомы могут перемещаться в строго упорядоченной кристаллической решетке, существование которой, начал тщательно исследовать нобелевский лауреат В. Рентген. Для этой цели был приглашен аспирант А. Иоффе (СПб), Их совместная статья – канд диссертация А. Иоффе. (1904. Мюнхен.) [3]. Позднее А. Иоффе уже в роли директора Института, созданного по решению Советского правительства, поддержал Я. Френкеля, который опираясь на данные [3] детально проанализировал концепцию образования дефектов, обеспечивающих тепловые и электрические свойства твердых тел. [4,5]

2. Продолжая исследовать роль дефектов в водородсодержащих материалах было обнаружено, что для водородсодержащих материалов применение феноменологических моделей не всегда «работает» удовлетворительно», т.к. требуется включения особых компонент «пустых» мест в духе идеи Я. Френкеля [4]. В значительной мере это обусловлено малой массой и размером протона, существенно меньших, чем у Ag^+ .

Литература:

1. C.J.T.de Grotthuss//Pamflet Ann. Chim. (Paris). 1806. T. LVIII. P. 54–74.
2. D. Marx//ChemPhysChem. 2016. V.7. P.1848-1930
3. A. Joffe, W.Röntgen//Ann.d.Phys.1923.V.72. P.421-520.
4. Ya.I.Frenkel//Phys. 1926. V. 35. 652-671
5. K. Funke//Sci.Technol.Adv.Mat. 2013. V.14. 7. 043502.