

УДК 536.425: 544.232

† В. А. Фунтиков

**ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ**

Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград, Россия

Поступила в редакцию 21.10.2022 г.

Принята к публикации 10.12.2022 г.

doi: 10.5922/gikbfu-2022-4-7

81

**Для цитирования:** Фунтиков В. А. Периодическая система стеклообразования // Вестник Балтийского федерального университета им. И. Канта. Сер. Естественные и медицинские науки. 2022. №4. С. 81–96. doi: 10.5922/gikbfu-2022-4-7.

Предложена периодическая система стеклообразования на основе модели стеклообразования, в которой возможность образования стекол на основе простых (одноэлементных) веществ и сплавов на их основе связана с особенностями электронных конфигураций атомов, такими как стабильные электронные конфигурации  $s^0$ ,  $s^2$ ,  $p^0$ ,  $p^3$ ,  $p^6$ ,  $d^0$ ,  $d^5$ ,  $d^{10}$ ,  $f^0$ ,  $f^7$  и  $f^{14}$ , из чего вытекает первичная и вторичная периодическая зависимость склонности к стеклообразованию веществ разной природы. Предположительно, стеклообразованию в сплавах способствуют структурно-конфигурационные равновесия, которые формируются в стеклюющихся расплавах при температуре варки стекла между кластерами разной степени полимерности, образующимися благодаря тому, что электронные конфигурации атомов в разных химически связанных состояниях близки по величине энергии и отвечают как низко-, так и высокомолекулярным состояниям молекулярных группировок в расплавах. Предложены два параметра стеклообразования на основе областей стеклообразования, которые определяются количественно, характеризуя способность атомов химических элементов, составляющих расплав, образовывать стеклообразную сетку. Зависимость этих параметров от заряда ядра элементов является экспериментальным доказательством первичной и вторичной периодичности склонности к стеклообразованию в случае сульфидных, селенидных, теллуридных, оксидных и галогенидных систем. Электронно-конфигурационная модель оказалась применимой к алмазоподобным и металлическим системам. На основе предложенных теоретических представлений и данных об областях стеклообразования бинарных и тройных систем предложена периодическая система стеклообразования веществ, то есть способности простых веществ и их сплавов к формированию массивных неравновесных некристаллических объектов.

**Ключевые слова:** стеклообразование, стабильные электронные конфигурации, периодическая система, оксидные, халькогенидные, галогенидные, алмазоподобные и металлические стекла



## Введение

Д. И. Менделеев в 1869 г. сформулировал Периодический закон и сделал ряд предсказаний присутствия в природе еще не открытых элементов. После открытия этих элементов наступил триумф гения Менделеева. К приоритету Менделеева в открытии Периодического закона никогда не было вопросов, потому что никто и не пытался этот закон формулировать, а вот к разработке Периодической системы элементов себя или представителей своей страны пытаются до сих пор приписать многие. В настоящий момент открыто и синтезировано 118 химических элементов [1]. Во времена же Менделеева было известно чуть более половины от указанных элементов, тем не менее Менделеев даже первый опыт классификации химических элементов назвал системой, а не таблицей, исходя из предсказательной способности Периодического закона химических элементов. На Западе уже тогда вымарывалось все российское, и Периодическая система элементов до сих пор называется там таблицей без указания имени Менделеева. Кроме того, Международным союзом теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) специально принята к использованию не менделеевская длинная форма Периодической системы элементов. Последний прижизненный вариант Периодической системы Д. И. Менделеева с нулевой группой элементов, опубликованный в 7-м (1903 г.) и 8-м (1906 г.) изданиях менделеевской монографии «Основы химии», в настоящий момент нигде не публикуется и без объяснения причин закрыт [2; 3]. Объяснение этого факта и доказательство правоты Менделеева представлены мною в статье, которая недавно была отправлена в печать. О том, что искажения периодической системы начались уже в довоенное время, когда еще не было классификаций на основе особенностей электронного строения атомов, свидетельствует, например, фотография системы, вывешенной в метрологическом институте под редким названием «Закон Д. И. Менделеева», где нулевая группа перенесена в конечный столбец [4]. Библиография Периодического закона и Периодической системы Д. И. Менделеева очень обширна. До сих пор публикуются работы по истории ее создания [5–11]; конструируются новые разновидности Периодической системы элементов [12–14]. Развивается интересное направление, связанное с математизацией Периодической системы [15–18]. Академик РАН Ю. Ц. Оганесян, именем которого назвали 118-й синтезированный химический элемент, предсказывает существование границ применимости Периодического закона [19]. Периодический закон широко используется для обобщения и предсказания новых материалов [20–24]. Последнему направлению и посвящена настоящая статья, в которой анализируется стеклообразующая способность веществ и сделана попытка обобщить материал в виде периодической системы стеклообразования.



## Результаты и обсуждение

А. Винтер-Кляйн впервые установила полуколичественную связь между способностью веществ образовывать стекла и числом валентных  $p$ -электронов в расчете на один эффективный атом [25]. Согласно критерию Винтер-Кляйн, тенденция к образованию стекла является наиболее сильной в сплавах с атомами, имеющими от 2 до 4 валентных  $p$ -электронов. Однако было установлено, что критерий не выполнялся в значительном количестве случаев. К сожалению, идеи Винтер-Кляйн не получили серьезного развития из-за ряда ограничений. Нами показано, что выход можно найти, если проанализировать валентные возможности различных атомов, рассматривая не только частично заполненные валентные орбитали, но и вакантные и полностью заполненные орбитали, близкие по энергии к своим валентным орбиталиям. Ключевой момент нашей гипотезы состоит в следующем: одним из основных условий образования стекла веществами является структурно-конфигурационное равновесие между низко- и высокомолекулярными формами атомных групп в стеклюющихся расплавах при температуре варки стекол. Структурно-конфигурационное равновесие, в свою очередь, связано с равновесием стабильных конфигураций электронов в атомах, которые входят в структурные группировки. Наиболее существенные особенности предложенного подхода изложены со ссылкой на селенидные и теллуридные системы в [26]. В настоящей работе анализируются результаты, которые подтверждают применимость нашего подхода к широкому спектру стеклообразующих веществ с целью доказательства периодичного изменения стеклообразующей способности химических элементов.

Нами предложена периодическая система стеклообразования на основе идеи о ключевой роли стабильных электронных конфигураций  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -типов (табл. 1). Особой новизной можно считать то, что в данном случае анализируется периодичность изменения свойств неравновесных систем, так как стеклообразные вещества по своей природе представляют собой неравновесные объекты. Следует начать анализ с тех простых одноэлементных веществ, которые в чистом виде способны к стеклованию до объемных образцов, что можно связать с особенностями электронного строения их атомов. Можно выделить фрагмент периодической системы, состоящий из четырех элементов, которые могут легко образовывать как низкомолекулярные (НМ), так и высокомолекулярные (ВМ) модификации и способны стекловаться без легирующих добавок. Установлено, что такими элементами являются сера, селен, фосфор и мышьяк (табл. 2). Наиболее легко стеклуются селен (при комнатной температуре устойчив) и сера (устойчива при низких температурах), а для получения массивных стекол на основе фосфора и мышьяка требуются более жесткие условия охлаждения.

Таблица 1

## Стабильные электронные конфигурации подуровней энергии

$s^0$	—	$s^2$
$p^0$	$p^3$	$p^6$
$d^0$	$d^5$	$d^{10}$
$f^0$	$f^7$	$f^{14}$

Таблица 2

## Химические элементы, способные стекловаться без легирующих добавок

P	S
As	Se

84

Связь склонности  $p$ -элементов к формированию высоко- (1), высоко- и низко- (2) и низкомолекулярных (3) модификаций с особенностями электронного строения их атомов представлена на рисунке 1. В эту таблицу хорошо встраивается вышеобозначенный квартет самостоятельно стеклующихся химических элементов.

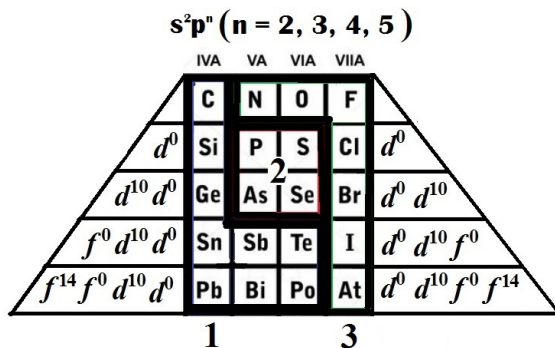


Рис. 1. Связь склонности  $p$ -элементов к формированию высоко- (1), высоко- и низко- (2) и низкомолекулярных (3) модификаций простых веществ с особенностями электронного строения их атомов

Стабильные конфигурации  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -электронных подуровней легко объясняют первичную и вторичную периодичность изменения стеклообразующей способности элементов от заряда их ядер. Это касается как бинарных, так и тройных сплавов разных систем (халькогенидных, оксидных, галогенидных и т. д.).

Молекулы низко- и высокомолекулярных типов, обладающие близкой свободной энергией, находятся в равновесии друг с другом. Для серы и селена были получены экспериментальные данные о существовании циклических молекул  $X_8$  и цепей  $X_n$  в расплавленном и стеклообразном состояниях [27; 28]. Равновесие между циклическими и цепочными нейтральными молекулами в халькогенах является лишь частным случаем равновесий  $\text{NM}$  и  $\text{BM}$  молекул  $n\text{NM} \Leftrightarrow \text{BM}$ . В других случаях в такие равновесия могут вступить продукты ионного и радикального распада.



Во всех подобных случаях видно, что в условиях вышеуказанных равновесий наиболее вероятно образование кинетических барьеров между молекулярными группировками разной степени полимерности. Увеличение времени релаксации для соответствующих равновесий с возрастанием кинетических барьеров приводит к уменьшению вероятности кристаллизации веществ при охлаждении расплавов, в результате чего и происходит стеклование. С точки зрения теории растворов стеклообразующие вещества имеют много общих черт с растворами высокомолекулярных веществ в низкомолекулярных растворителях. Существенным отличием стеклообразующих расплавов от классических растворов высокомолекулярных соединений является, по-видимому, возможность взаимопревращения низкомолекулярных и высокомолекулярных частиц. Также в стеклообразующих расплавах структурные группы имеют более широкий диапазон характеристик. Это вытекает из более общих методов анализа процесса стеклообразования, таких как многомимимальная концепция состояния стекловидного тела [29].

Очевидно, что указанное структурно-конфигурационное равновесие в расплавах может существовать у различных веществ, особенно одноэлементных, только в том случае, если соответствующие атомы способны легко перестраивать свои электронные конфигурации в условиях синтеза. В случае халькогенов, например, структурно-конфигурационное равновесие  $n\text{HM} \Leftrightarrow \text{VM}$ , которое, по нашей гипотезе, приводит к образованию стекла, может быть определено электронными конфигурационными равновесиями типов  $s^1p^x + (5-x) e^- \Leftrightarrow s^2p^4$ ,  $x=1, 2, 3$ . От кислорода до теллура этот вид равновесия, если рассматривать его в одинаковых условиях, должен сдвигаться вправо. Сдвиг равновесия будет происходить немонотонно за счет появления орбиталей свободных подуровней  $d^0$  и  $f^0$ . Среди элементов VI группы Периодической системы они впервые появляются у атомов серы ( $3d^0$ ) и теллура ( $4f^0$ ). Поэтому остановимся на энергетических аспектах процессов. Убедительное доказательство того, что выбран правильный способ анализа атомных состояний, ведущих в подходящих условиях к стеклованию веществ, можно найти в работе Г.В. Самсонова [30], который рассматривает более общие аспекты влияния стабильных электронных конфигураций на свойства химических элементов и их соединений. Как известно, в изолированных атомах внешние  $s$ - и  $p$ -орбитали отличаются энергией достаточно сильно. Например, разница составляет 8,1 эВ в углероде, 11,4 эВ в азоте и 18,9 эВ в кислороде. У серы и селена разница уменьшается до 10,0 и 10,1 эВ соответственно [31]. Преобразование этих значений в более знакомые по химии единицы дает 1823 кДж / моль для кислорода. Тем не менее это не является препятствием для существования атома кислорода в гибридном состоянии  $sp^3$  в молекуле воды. Очевидно, что в многочастичных системах подуровни расщепляются и, как следствие, энергетическая щель между ними уменьшается. Энергии различных конфигурационных состояний электронов также сближаются. Например, из термохимических данных можно рассчитать, что переход алмаза ( $sp^3$ ) в графит ( $sp^2$ ) сопровождается выделением энергии всего лишь 1,8 кДж / моль, а для перехода графита ( $sp^2$ ) в карбин ( $sp$ )

этот показатель составляет 33,5 кДж / моль [32]. Для халькогенов энергии одинарных связей (в кДж / моль) следующие: 211 для  $S_2$ , 229 для  $S_3$ , 239 для  $S_4$ , 249 для  $S_5$ , 256 для  $S_6$ , 257 для  $S_7$ , 260 для  $S_8$ , 261 для  $S_9$  и 263 для  $S_{10}$ ; 165 для  $Se_2$ , 161 для  $Se_3$ , 170 для  $Se_5$ , 157 для  $Se_6$ , 174 для  $Se_7$  и 186 для  $Se_8$  [33]. Ясно, что энергия одинарной связи преимущественно увеличивается с возрастанием числа атомов на молекулу халькогена. Правда, увеличение составляет всего несколько кДж/моль, что может быть связано с постепенным изменением типа гибридного состояния. При переходе халькогенов от циклических к цепочечным молекулам валентные орбитали, по-видимому, меняются от  $sp^3$  к  $p$ -электронным состояниям. Это следует из того факта, что цепные молекулы становятся стабильными у селена и теллура, у которых проявляется слабая тенденция к  $sp^x$ -гибридизации. Еще одним доказательством является уменьшение угла связи в цепочечных молекулах: со  $107^\circ$  для  $S_n$  до  $105^\circ$  для  $Se_n$  и до  $102^\circ$  для  $Te_n$  [27; 34]. По углу связи можно судить, что сера имеет наиболее ярко выраженную тенденцию переходить в гибридное состояние  $sp^3$  с образованием молекул  $S_8$  в обычных условиях. Близость по энергии между различными молекулярными группировками в стеклообразующем расплаве должна приводить к их распределению по размерам и другим параметрам. В свою очередь, этим должно быть обусловлено появление в стекле широкого спектра эталонных и дефектных фрагментов стекловидной сети и колебаний структуры сети [35].

Усложнение структуры стеклующихся объектов за счет возрастания количества метастабильных компонентов в сплавах очевидным образом влечет за собой возрастание кинетических барьеров и, соответственно, усиление склонности к стеклообразованию веществ и более явное проявление периодичности стеклообразования веществ. В качестве параметров нами предложены две характеристики стеклообразующей способности элементов, составляющих многокомпонентные сплавы: максимальное содержание элемента в сплаве  $P_{lim}$ , выраженное в атомных процентах, при котором стеклообразное состояние все еще сохраняется, и доля области стеклообразования  $S$ , выраженная в процентах, которую занимает эта область концентрационного пространства (рис. 2). Оба предложенных параметра коррелируют между собой.

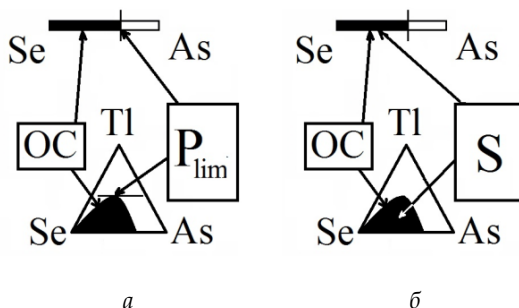


Рис. 2. Параметры стеклообразования:

*a* – предельное содержание химического элемента в стекле  $P_{lim}$  (мол. %);

*б* – доля области стеклообразования от всего концентрационного пространства  $S$  (%)

На рисунке 3 представлены зависимости стеклообразующей способности бинарных сплавов халькогенидных систем  $A^{IV}-E$  и  $A^V-E$  ( $E = S, Se, Te$ ) от заряда ядер  $Z$   $p$ -элементов IV и, соответственно, V групп. Представленные графики показывают, что при переходе к сплавам, содержащим элементы 5-го периода, происходит резкое снижение их стеклообразующей способности. Это связано с тем, что атомы этого периода приобретают свободный акцепторный внутренний подуровень  $4f$  ( $4f^0$ ). Данный подуровень ответственен за металлизацию химической связи и пропорциональное снижение склонности сплавов к образованию стеклообразных халькогенидов. В этом и других случаях рассчитаны величины параметра стеклообразования, используя данные, представленные в [36–40].

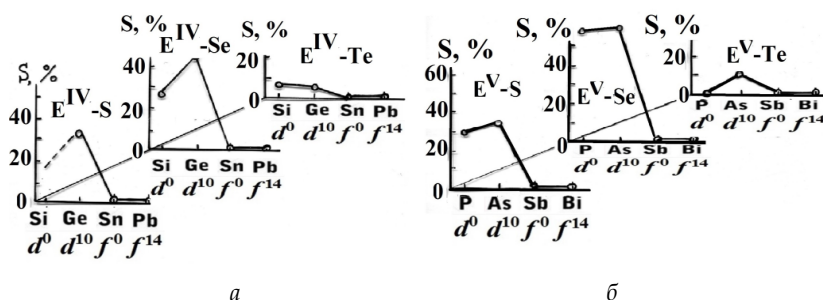


Рис. 3. Зависимость стеклообразующей способности бинарных сплавов халькогенидных систем  $A^{IV}-E$  ( $E = S, Se, Te$ ) (а) и систем  $A^V-E$  ( $E = S, Se, Te$ ) (б) от заряда ядер  $Z$   $p$ -элементов IV и, соответственно, V групп

Увеличение количества стабильных и метастабильных компонентов в сплаве сопровождается возрастанием его стеклообразующей способности. Например, циклические молекулы серы  $S_8$  и  $S_n$  с позиции нашего подхода являются разными компонентами и могут формировать многокомпонентную систему. Это происходит потому, что фрагменты, которые составляют стеклообразную сетку атомов, появляются в ряде многочисленных альтернативных типов. Следовательно, любые особенности электронной структуры добавляемых атомов будут наиболее наглядно влиять на стеклообразующую способность именно тройных сплавов. Это можно легко проиллюстрировать, например, зависимостью параметра стеклообразования  $P_{lim}$  от порядкового номера элемента в системах  $As_2Se_3-E$  в рядах и группах Периодической системы химических элементов. Следует отметить, что элементы в 3-м, 4-м и 5-м периодах демонстрируют одинаковое поведение с минимумом на  $p$ -элементах III группы (рис. 4). Идентичные зависимости наблюдаются в системах  $As_2Se_3-E^{IV(V)}$ .

Поведение элементов  $p$ -групп 3 и 4 периодов идентично. Аналогично можно объединить элементы 5 и 6 периодов (рис. 3). Это наблюдение коррелирует с появлением устойчивых электронных конфигураций  $3d^0$  и, соответственно,  $3d^{10}$  в атомах 3-го и 4-го периодов и стабильных электронных конфигураций  $4f^0$  и  $4f^{14}$  в элементах 5-го и 6-го периодов. То, как стеклообразующая способность тройных сплавов изменяется в зависимости от порядкового номера элемента, остается неизмен-



ным при замене халькогена 4-го периода (селена) халькогеном 3-го периода (серой) или при замене стеклообразующего элемента 5-й группы (мышьяк) на элемент 4-й группы (германий). Это подтверждается сравнением систем As-Se-E<sup>V</sup> и Ge-S-E<sup>V</sup>, а также систем As-Se-E<sup>VII</sup> и As-S-E<sup>VII</sup> (рис. 5).

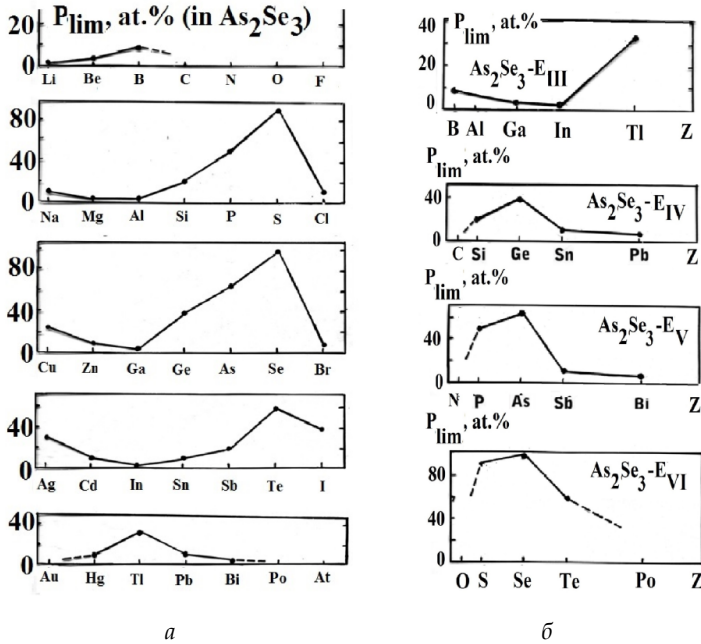


Рис. 4. Зависимость стеклообразующей способности сплавов халькогенидных систем  $As_2Se_3-E$  от заряда ядер  $Z$   $p$ -элементов рядов III, IV, V и VI групп периодической системы элементов

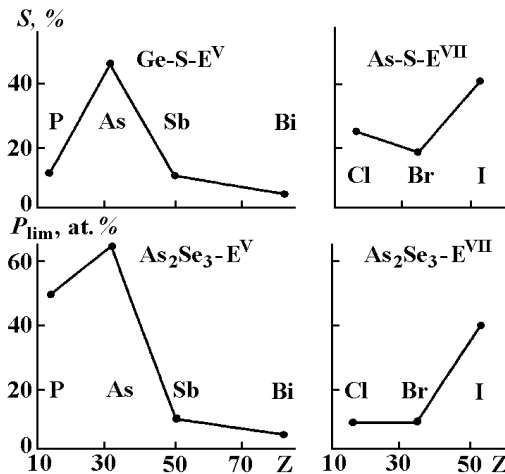


Рис. 5. Зависимость стеклообразующей способности сплавов германий- и мышьяксодержащих халькогенидных систем от заряда ядер  $Z$   $p$ -элементов V и VII групп





Для теллуридных систем стеклообразующая способность их сплавов изменяется с порядковым номером элементов таким же образом, как и в случае сплавов в селенидных и сульфидных системах. Это можно проиллюстрировать на системах Ge-S-E<sup>III</sup>, Ge-Se-E<sup>III</sup>, Ge-Te-E<sup>III</sup>, Si-Te-E<sup>III</sup>, As-S-E<sup>III</sup>, As-Se-E<sup>III</sup> и As-Te-E<sup>III</sup> (рис. 6). Приведенная выше зависимость подтверждает, что стабильные электронные конфигурации  $d^0$ ,  $d^{10}$ ,  $f^0$  и  $f^{14}$  играют особую роль в образовании стекла. Сплавы в оксидных системах  $\text{TeO}_2\text{-E}^{\text{III}}_2\text{O}_3(\text{Tl}_2\text{O})$  ведут себя аналогично (рис. 6).

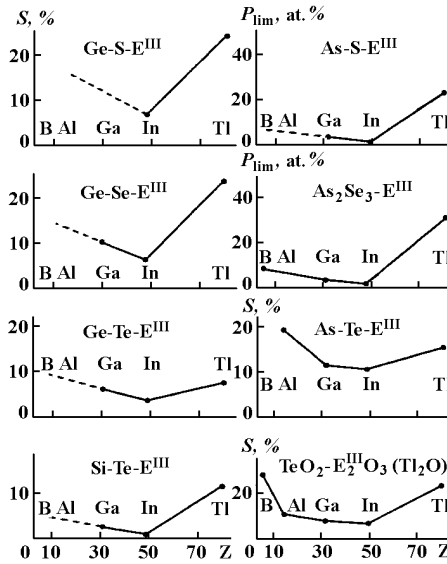


Рис. 6. Зависимость стеклообразующей способности сплавов германий- и мышьяксодержащих халькогенидных систем и системы  $\text{TeO}_2\text{-E}^{\text{III}}_2\text{O}_3(\text{Tl}_2\text{O})$  от заряда ядер  $Z$   $p$ -элементов III группы

До сих пор анализировались халькогенидные и оксидные стекла на основе  $p$ -элементов. Можно выделить ключевые равновесия конфигураций электронов, которые приводят к структурно-конфигурационным равновесиям типа  $n\text{BM} \leftrightarrow \text{BM}$  в стеклообразующих системах, содержащих атомы IV – VI групп, приводящие к стеклообразованию:

$$s^2p^2(3,4) \leftrightarrow s^1p^3 + 0(1,2) e^-,$$

$$s^1p^3 \leftrightarrow s^1p^2 + e^-,$$

$$s^1p^2 \leftrightarrow s^1p^1 + e^-.$$

Электронно-конфигурационные равновесия  $p$ -атомов модификаторов, например III и VII подгрупп, можно представить следующим образом:

$$s^2p^1 \leftrightarrow s^1p^2,$$

$$s^1p^2 + e^- \leftrightarrow s^1p^3,$$

$$s^2p^5 \leftrightarrow s^1p^3 + 3e^-,$$

$$s^2p^5 + e^- \leftrightarrow s^1p^6,$$

$$p^2 + p^0(d^0) \leftrightarrow \text{б} (\pi).$$



Проанализируем результаты, связанные с *s*-элементами. На рисунке 7 показана зависимость параметра стеклообразования от порядкового номера *s*-элементов для систем  $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-E}^{\text{I}}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-E}^{\text{I}}\text{S}$ ,  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-E}^{\text{I}}\text{Cl}$ ,  $\text{GeS}_2\text{-E}^{\text{I}}\text{S}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-E}^{\text{II}}\text{O}$  (E<sup>II</sup>O) и  $\text{TeO}_2\text{-E}^{\text{I}}\text{O}$ . Видно, что от лития к натрию происходит значительное увеличение стеклообразующей способности сплавов. Это коррелирует с изменениями структуры валентного уровня в атоме щелочного элемента, а именно с появлением свободного *d*-подуровня ( $3d^0$ ). То, что это не простое совпадение, подтверждается тем фактом, что щелочные металлы образуют следующие наиболее стабильные формы оксидов и сульфидов (оксиды образуются при сжигании!) [31]:

90

$2s^1 2p^0$	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{Li}_2\text{S}_n$ ( $n=1, 2$ )
$3s^1 3p^0 3d^0$	$\text{Na}_2\text{O}_2$	$\text{Na}_2\text{S}_n$ ( $n=1-5$ )
$4s^1 3d^0 4p^0 4d^0$	$\text{KO}_2$	$\text{K}_2\text{S}_n$ ( $n=1-6$ )
$5s^1 4d^0 5p^0 5d^0$	$\text{RbO}_2$	$\text{Rb}_2\text{S}_n$ ( $n=1-6$ )
$6s^1 4f^0 5d^0 6p^0 6d^0$	$\text{CsO}_2$	$\text{Cs}_2\text{S}_n$ ( $n=1-6$ )

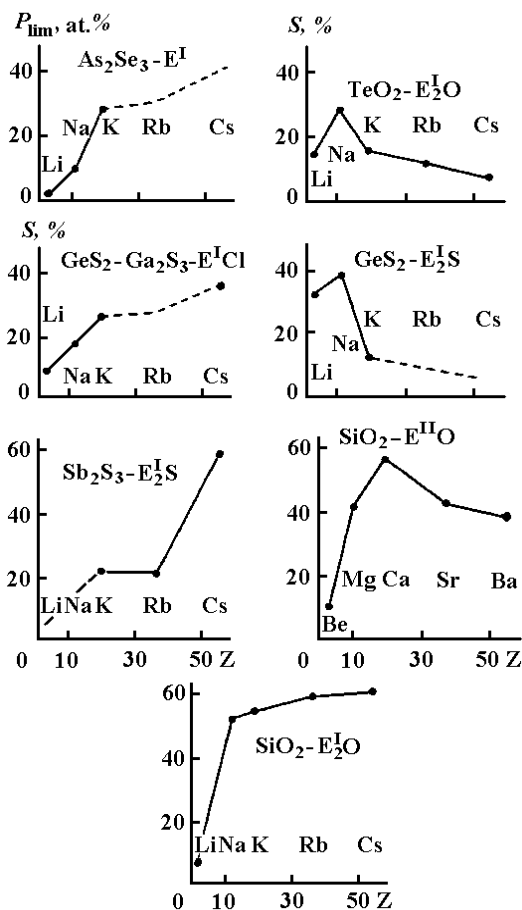


Рис. 7. Зависимость стеклообразующей способности сплавов систем на основе халькогенидов, оксидов и галогенидов от заряда ядра *Z* *s*-элементов I и II группы



Очевидно, что элементы I и II групп, как модификаторы в стеклообразных сплавах, вызывают сдвиг в соответствующих электронно-конфигурационных и структурно-конфигурационных равновесиях и, как следствие, усиливают тенденцию образования полимерных группировок в сплавах на основе *p*-элементов VI группы. Представление о том, что стекло — это в первом приближении разновидность переохлажденной жидкости, следует конкретизировать. Нами высказано предположение о том, что стекло — это не истинный переохлажденный раствор, а переохлажденный лиофильный коллоидный раствор, подтверждаемое, например, информацией из коллоидной химии. Так, известно, что добавление ионов щелочных металлов различным образом способствуют обратимой коагуляции лиофильных коллоидных растворов с максимальной способностью к этому у иона лития, у которого наиболее высокая лиофильность к молекулам растворителя. Это выражается в ряду лиофильности ионов щелочных металлов  $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$ .

Предположительно, алмазоподобные стекловидные полупроводники также вписываются в нашу модель и также приобретают равновесие электронных конфигураций типа  $s^2p^2 \leftrightarrow s^1p^3$ , которое приводит к структурно-конфигурационному равновесию  $nHM \leftrightarrow VM$  в расплавах. Это подтверждается образованием двух типов атомных микрогрупп в стекловидном соединении  $CdGeAs_2$ , в котором германий существует в двух валентных состояниях — 2 и 4 [41].

Галогенидные стекла изучены менее детально, чем оксидные и халькогенидные стекла. В большинстве своем это стекла на основе фторида бериллия. Наиболее стабильным в стеклообразном состоянии соединением является дифторид бериллия  $BeF_2$ . Он способен образовывать тетраэдрические структурные элементы за счет межмолекулярных химических связей. Судя по всему, в расплаве фторида бериллия низкомолекулярные и высокомолекулярные кластеры образуются аналогично расплаву кремнезема. Следовательно, должно быть сходство по структуре между стеклообразными  $SiO_2$  и  $BeF_2$ . Существует достаточно оснований предполагать, что стеклообразующие системы на основе  $SiO_2$  и  $BeF_2$  должны быть эквивалентны по некоторым характеристикам, в частности по проявлению первичной и вторичной периодичности.

При исследовании природы атомных радиальных функций распределения для металлических стекол на основе *d*-элементов, например в системах Fe-P, Fe-B, Fe-C и Pd-Si, установлено, что эти некристаллические материалы фактически образуют класс «ультрадисперсных эвтектик», в которых включения имеют характерный размер около  $10^{-7}$  см [42]. Это наблюдение свидетельствует о том, что в расплавах данных систем доминируют характерные структурно-конфигурационные равновесия, и это вписывается в рамки нашего подхода. Самая высокая стабильность металлических сплавов в отличие от халькогенидных на основе *d*- и *f*-элементов в стеклообразном состоянии коррелирует с присутствием в их атомах электронных конфигураций  $d^m$  ( $1 < m < 9$ ) и  $f^m$



( $1 < m < 13$ ), в особенности стабильных электронных конфигураций  $d^5$  и  $f^7$ , другими словами, коррелирует с наличием не спаренных валентных электронов.

В зависимости от того, в какой форме  $d$ - и  $f$ -элементы попадают в халькогенидные стекла,  $d$ -элементы можно разделить на две группы: 1)  $d$ -элементы, концентрация которых в стекле колеблется от нескольких сотых до одного процента; 2)  $d$ -элементы, концентрация которых в халькогенидных стеклах может достигать 30 ат. % [27]. В первую группу входят элементы, для которых проявляется электронная конфигурация атомов в изолированном состоянии  $d^n$  ( $1 \leq n \leq 9$ ). Вторая группа включает в себя элементы, для которых стабильной конфигурацией является  $d^{10}$  (табл. 3).

92

Таблица 3

$d$ -элементы со стабильными электронными конфигурациями  $d^{10}$

Cu	Zn
Ag	Cd
Au	Hg

На основе результатов проведенного анализа разработана периодическая система стеклообразования. Она представлена на рисунке 8 на примере халькогенидных сплавов. Двойными черными жирными линиями в клетках химических элементов схематически показана периодическая зависимость склонности химических элементов к образованию стеклообразных объектов в составе халькогенидных сплавов.

**ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ ХАЛЬКОГЕНИДОВ**

s1		ХАЛЬКОГЕНИДОВ										p1-6						VIIIA	
IA	IIA											III A	IV A	V A	VIA	VII A	He		
1 H	2 He											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne		
3 Li	4 Be											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar		
11 Na	12 Mg											29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr		
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe		
55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og		
f1-14																			
		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu				
		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr				

Рис. 8. Периодическая система стеклообразования халькогенидов



## Заключение

Проанализирована модель, согласно которой стеклообразованию в сплавах способствует существование большого числа равновесий между низкомолекулярными и высокомолекулярными кластерами в их расплавах, коррелирующих с соответствующими электронными конфигурационными равновесиями атомов компонентов. Определены особенности корреляции между электронной структурой атомов и стеклообразованием в сплавах, содержащих *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементы.

### Выводы:

1. Анализ подтвердил применимость предложенного подхода к халькогенидным, оксидным, галогенидным, алмазоподобным, металлическим и смешанным сплавам. Установлено влияние стабильных конфигураций  $d^0$ ,  $d^5$ ,  $d^{10}$ ,  $f^0$ ,  $f^7$  и  $f^{14}$  и нестабильных конфигураций  $d^n$  и  $f^m$  на стеклообразующую способность диэлектрических, полупроводниковых и металлических сплавов, проявляющееся в первичной и вторичной зависимости стеклообразующей способности химических элементов от заряда их ядер.

2. Показано, что влияние открытых  $d^n$  ( $1 \leq n \leq 9$ ),  $f^m$  ( $1 \leq m \leq 13$ ), особенно стабильных электронных конфигураций  $d^5$  и  $f^7$ , на формирование стеклообразного состояния в сплавах претерпевает инверсию при переходе от диэлектрических и полупроводниковых сплавов к металлическим. Электронно-конфигурационный подход позволяет прогнозировать составы новых стеклообразующих систем и интерпретировать физико-химические свойства стеклообразных сплавов по фундаментальным характеристикам атомов на основе периодичности в изменении стеклообразующей способности элементов.

3. На основе проведенного анализа на примере халькогенидов, для которых накоплен наибольший объем информации об областях стеклообразования, предложена периодическая система стеклообразования, которая может быть расширена на сплавы другой природы.

### Список литературы

1. Lunin V. V., Berdonosov S. S., Drozdov A. A. et al. Chemical elements. Encyclopedic dictionary. Learning guide. Moscow, 2019.
2. Менделеев Д.И. Основы химии. 11-е изд. (первое Госхимтехиздата). Т. 1. М.; Л., 1932.
3. Сперанский А.В. Краткий курс химии. Учебное пособие для Императорских Московского университета и Московского инженерного училища. М., 1907.
4. Гинак Е.Б. Метрологическая реформа Д.И. Менделеева (конец XIX – начало XX вв.) / ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева». М., 2013.
5. Золотов Ю.А. Периодическая система элементов // Журнал аналитической химии. 2007. Т. 62, №9. С. 901 – 902.
6. Баум Е.А., Лукин В.В. Российский вклад в Периодическую систему // Вестник РФФИ. 2019. №1 (101). С. 54 – 69.
7. Руни Э. Периодическая система. От философского камня к 118 элементам. М., 2020.



8. *Базиев Д. Х.* Завершенная система элементов Д. И. Менделеева. М., 2015.
9. *Гурский А. Л., Гурский Л. И.* К 150-летию создания Периодической системы элементов // Изв. НАН Беларуси. Сер. Физ.-мат. наук. 2019. Т. 55, №2. С. 242–254.
10. *Мустафин Д. И.* История классификации химических элементов. Периодической таблице химических элементов 150 лет! // Образование и наука для устойчивого развития : матер. XII науч.-практ. конф. : в 2 ч. М., 2020. Ч. 1 : Проблемы окружающей среды и зеленая химия для устойчивого развития. С. 56–62.
11. *Леенсон И. А.* Химические элементы: путеводитель по периодической таблице: 118 открытий, которые изменили мир. М., 2016.
12. *Гусев Б. В., Сперанский А. А.* Объемная периодическая матрица химических элементов // Техника и технология силикатов. 2018. Т. 25, №2. С. 34–38.
13. *Аджиев Х. М., Аджиева И. Х.* Трехмерная диадно-винтовая модель Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева. Нальчик, 2020.
14. *Александров В. Д.* Кристаллографическая таблица химических элементов // Кристаллография. 2014. Т. 59, №3. С. 381–386.
15. *Букаев Ю. В.* Элементы: новые закономерности. Коррекция, математизация закона Менделеева, ПС, критериев. Развитие. М., 2019.
16. *Виноградова М. Г.* О космогонической сущности Периодической системы элементов Д. И. Менделеева: [результаты углубленного изучения процесса рождения вещества и нового видения структуры образующейся атомной материи]. 150-летию создания Периодической системы элементов Д. И. Менделеева посвящается. Новосибирск, 2019.
17. *Мартынов И. В.* О возможности создания единой формулы, описывающей положение элементов в периодической таблице Д. И. Менделеева // Хим. физика. 2012. Т. 31, №11. С. 75–78.
18. *Мартынов И. В.* Периодический закон Д. И. Менделеева универсален // Хим. физика. 2017. Т. 36, №4. С. 88–94.
19. *Оганесян Ю. Ц.* «Мы приблизились к границам применимости периодического закона» : интервью с академиком РАН Ю. Ц. Оганесяном / беседовала Е. В. Сидорова // Природа. 2019. №2. С. 4–11.
20. *Головатенко В. Д., Головатенко А. В.* Политипизм химических элементов и сплавов как следствие действия периодичности закона Д. И. Менделеева // Вестник Концерна ПВО «Алмаз-Антей». 2013. №1 (9). С. 90–93.
21. *Гусев Б. В., Сперанский А. А.* Закономерности блочного подхода для анализа структуры химических элементов и проблемы материаловедения // Нанотехнологии в строительстве. 2019. Т. 11, №1. С. 76–88.
22. *Гусев Б. В., Галушкин Ю. А., Самуэл Иен-Лян Ин, Сперанский А. А.* Законы объемной периодичности в строении физико-химических элементов и адаптивное материаловедение // Техника и технология силикатов. 2016. Т. 23, №2. С. 23–31.
23. *Лабушев М. М., Лабушев Т. М.* Объемная модель периодической системы химических элементов в геологическом аспекте // Изв. вузов. Горн. журн. 2020. №1. С. 36–47.
24. *Гусев Б. В., Сперанский А. А., Шалимов Л. Н., Волкова Ю. В.* Матричное представление периодичности системы химических элементов. К 150-летию публикации Периодической таблицы химических элементов Д. И. Менделеева // Русский инженер. 2018. №4 (61). С. 52–57.
25. *Горюнова Н. А., Коломиец Б. Т.* Стеклообразные полупроводники. IV : К вопросу о закономерностях стеклообразования // Журн. техн. физики. 1958. Т. 28, №9. С. 1922–1932.
26. *Funtikov V. A.* Electron Configurations of Atoms as a Factor Affecting Glass Formation in Elemental Substances and Their Alloys // Glass Physics and Chemistry. 1994. Vol. 20, №6. P. 492–496.



27. Addison W.E. The Allotropy of the Elements. L., 1964.
28. Feltz A. Amorphe und glasartige anorganische Fest-korper. Berlin, 1983.
29. Бальмаков М.Д. О многообразии структур // Физика и химия стекла. 1989. Т. 15, №2. С. 293–295.
30. Самсонов Г.В. Роль образования стабильных электронных конфигураций в формировании свойств химических элементов и соединений // Украинск. хим. журн. 1965. Т. 31, №12. С. 1233–1247.
31. Ахметов Н.С. Неорганическая химия. М., 1975.
32. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М., 1988.
33. Щукарев С.А. Неорганическая химия. М., 1974. Т. 2.
34. Глазов В.М., Чижевская С.Н., Глаголева Н.Н. Жидкие полупроводники. М., 1967.
35. Бальмаков М.Д. Дефекты и флуктуации структуры в неупорядоченных системах // Физика и химия стекла. 1988. Т. 14, №6. С. 801–809.
36. Борисова З.У. Химия стеклообразных полупроводников. Л., 1972.
37. Борисова З.У. Халькогенидные полупроводниковые стекла. Л., 1983.
38. Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов : справочник : в 4 т. Л., 1973–1980.
39. Недошовенко Е.Г., Туркина Е.Ю., Тверьянович Ю.С., Борисова З.У. Стеклообразование и взаимодействие компонентов в системе  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-NaCl}$  // Вестник Ленингр. ун-та. Сер. 4. Физика, химия. 1986. №2. С. 86–91.
40. Тверьянович Ю.С., Борисова З.У., Недошовенко Е.Г. Твердые стеклообразные электролиты  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-MeCl}$  (Me = Li, Na) // Стеклообразное состояние. Л., 1986. С. 389–390.
41. Тураев Э.Ю., Серегина Л.Н., Кесаманлы Ф.П. Структура ближнего порядка стеклообразного  $\text{CdGeAs}_2$ , изученная методами мессбауэровской и фотоэлектронной спектроскопии // Физика и химия стекла. 1984. Т. 10, №6. С. 721–724.
42. Боглаев И.П., Ильин А.И., Крапошин В.С. и др. Природа особенностей атомных функций радиального распределения металлических стекол // Физика и химия стекла. 1985. Т. 11, №6. С. 641–646.

#### Об авторе

Валерий Алексеевич Фунтиков — д-р хим. наук, проф., Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград, Россия.  
E-mail: funtikovva@mail.ru

V. A. Funtikov

### PERIODIC GLASS FORMATION SYSTEM

Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, Russia.

Received 21 October 2022

Accepted 10 December 2022

doi: 10.5922/gikbfu-2022-4-7

**To cite this article:** Funtikov V. A. 2022, Periodic glass formation system, *Vestnik of Immanuel Kant Baltic Federal University. Series: Natural and Medical Sciences*, №4. P. 81–96. doi: 10.5922/gikbfu-2022-4-7.

*The article proposes the periodic system of glass formation which is based on the model of glass formation where the possibility of forming glasses based on simple substances and similar alloys is associated with the features of the electronic configurations of atoms, such as sta-*



ble electronic configurations  $s^0$ ,  $s^2$ ,  $p^0$ ,  $p^3$ ,  $p^6$ ,  $d^0$ ,  $d^5$ ,  $d^{10}$ ,  $f^0$ ,  $f^7$  and  $f^{14}$ . It results in primary and secondary periodic dependence of the tendency to glass formation of substances of different nature. Presumably, the glass formation in alloys is promoted by structural-configurational equilibria, which are formed in vitrifying melts at the glass melting temperature between clusters of different degrees of polymerization, which are formed due to the fact that the electronic configurations of atoms in different chemically bonded states are close in terms of energy and correspond to both low – and high-molecular states of molecular groups in melts. The author proposes the parameters of glass formation, which are determined quantitatively, characterizing the ability of the atoms of the chemical elements that make up the melt to form a glassy network. The dependence of these parameters on the charge of the nucleus of the elements proves the primary and secondary periodicity of the tendency to glass formation in the case of sulfide, selenide, telluride, oxide and halide systems. The electronic configuration model turned out to be applicable to diamond-like and metallic systems. On the basis of the proposed theoretical concepts and data on the regions of glass formation of binary and ternary systems, a periodic system of glass formation of substances is proposed, i.e. the ability of simple substances and their alloys to form massive non-equilibrium non-crystalline objects.

**Keywords:** glass formation, stable electronic configurations, periodic system, oxide, chalcogenide, halide, diamond-like and metallic glasses

#### The author

Prof Valery A. Funtikov, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, Russia.

E-mail: [funtikovva@mail.ru](mailto:funtikovva@mail.ru)