

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Т. И. ВЕЙНБЕРГ

**СПЕКТРАЛЬНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ СТЕКОЛ, ОКРАШЕННЫХ
НЕОДИМОМ**

(Представлено академиком И. В. Гребенщиковым 13 XII 1946)

Спектральное поглощение стекол, содержащих редкие элементы и, в частности, неодим, изучено еще очень слабо. Окраска стекол неодимом изучалась до сих пор главным образом с точки зрения использования их в качестве декоративного стекла, дающего эффект дихроизма вследствие наличия резкой полосы поглощения в желтой области спектра. Влияние химического состава на характер структуры спектров поглощения неодима в стеклах исследовалось Розенхауэром и Вейдертом⁽¹⁾. Однако авторы рассматривали лишь узкую область

Таблица 1

№ стекла	Состав стекла в молек. отн.	Уд. вес стекла	№ стекла	Состав стекла в молек. отн.	Уд. вес стекла
1	1Na ₂ O 1CaO 5SiO ₂	2,67	8	1Na ₂ O 1B ₂ O ₃ 5SiO ₂	2,50
2	3Na ₂ O 1CaO 5SiO ₂	2,76	9	1Na ₂ O 3B ₂ O ₃ 5SiO ₂	2,44
3	1Na ₂ O 1ZnO 5SiO ₂	2,84	10	1Na ₂ O 3B ₂ O ₃	2,32
4	1Na ₂ O 3ZnO 5SiO ₂	3,30	14	1PbO 1SiO ₂	5,86
12	1Na ₂ O 1PbO 5SiO ₂	3,39	15	1PbO 1B ₂ O ₃	5,66
13	1Na ₂ O 3PbO 5SiO ₂	4,78	16	1PbO 1P ₂ O ₅	4,83

силикатных двух- и трехкомпонентных стекол, оставляя в стороне более значительные изменения в составе стекла, сильно влияющие на его свойства.

Целью настоящего исследования было установить характер и степень изменения спектров поглощения неодима при изменениях в составе стекол в более широких пределах, чем это делалось Розенхауэром и Вейдертом.

Для этого на силикатных стеклах исследовалось влияние резкого увеличения содержания окиси натрия, цинка, свинца и борного ангидрида. Кроме того, исследовалось влияние природы главного стеклообразователя на спектрах поглощения метасиликата, метабората и метафосфата свинца, окрашенных неодимом.

Составы исследованных стекол приведены в табл. 1.

Измерение спектрального поглощения полученных стекол производилось на спектрофотометре Кениг — Мартенса и монохроматоре с селеновым фотоэлементом. Значения оптических плотностей приводились к удельному поглощению, т. е. к поглощению 1% окиси неодим-

ма, в слое толщиной 1 см и в среде, имеющей удельный вес 1. Удельный вес стекол определялся взвешиванием на весах Вестфала.

В результате проведенных изменений и расчетов были получены кривые удельного поглощения окиси неодима для всех исследованных составов стекол. Кривые удельного поглощения показали вполне определенные зависимости спектрального поглощения неодима от химического состава стекла.

Обычно принято считать, что ионы редкоземельных элементов,

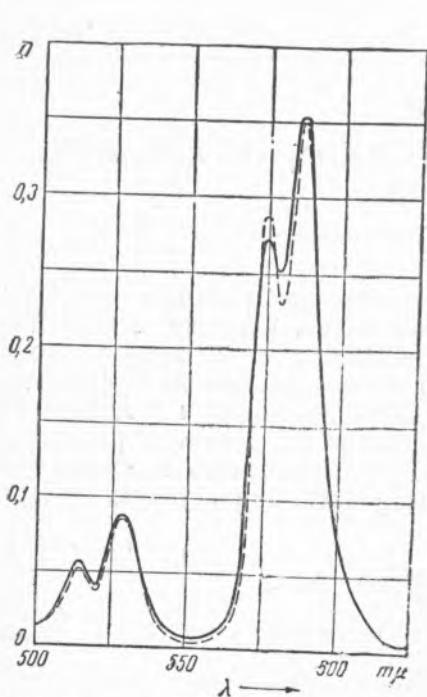


Рис. 1. — $1\text{Na}_2\text{O}\cdot 1\text{CaO}\cdot 5\text{SiO}_2$,
 ---- $3\text{Na}_2\text{O}\cdot 1\text{CaO}\cdot 5\text{SiO}_2$

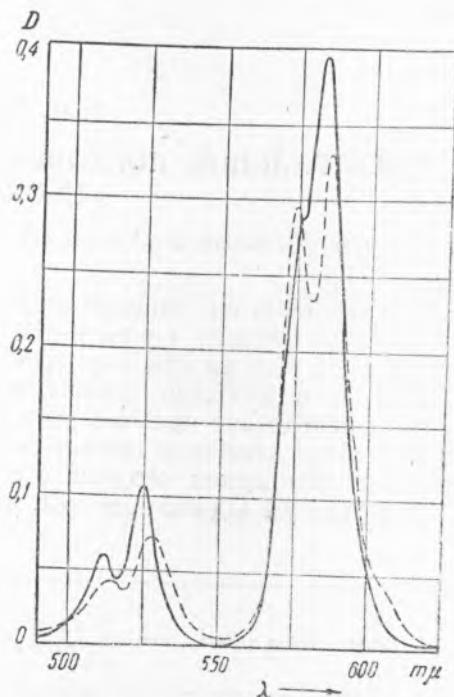


Рис. 2. — $1\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$,
 ---- $1\text{Na}_2\text{O}\cdot 1\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$

введенные в растворы и стекла, мало подвержены влияниям окружающей их среды, чем объясняется и резко выраженная полосатая структура их спектров. Это заключение вытекает из особенностей редкоземельных элементов в заполнении их внешнего электронного слоя. Наши наблюдения показали, что поведение редких элементов далеко не так постоянно, как этого можно было ожидать. Здесь, так же как и в случае ионов с незаполненной внешней оболочкой, имеют место сдвиги полос, появление или исчезновение максимумов, увеличение интенсивности и возникновение новых полос поглощения. Все эти процессы в большей или меньшей мере связаны с химической природой стекла и характером связей ионов редкоземельных элементов с окружающими их стеклообразующими ионами.

В упоминавшейся выше работе⁽¹⁾ авторы, на основании проведенных ими экспериментов, пришли к заключению, что основное влияние на спектр поглощения неодима оказывают поляризующие силы окружающей среды, в частности щелочных и щелочноземельных ионов. По мере увеличения ионных радиусов вторичных стеклообразующих окислов полосы поглощения в спектрах неодима принимают все более резко выраженный характер.

Из проведенного нами исследования следует, однако, что объяснение исчезновения резких полос в спектре неодима увеличением силы электрических полей ионов вторичных стеклообразователей не отра-

жает всех происходящих процессов и в ряде случаев может привести к противоречивым заключениям.

Так, оказалось, что лишь небольшое число стекол имеет два максимума в основной полосе поглощения при $\lambda=574$ и 586 μm , считавшиеся ранее характерными для неодима. При всех значительных отклонениях от этих составов происходит резкое изменение кривой спектрального поглощения, а именно, максимум при 574 μm исчезает,

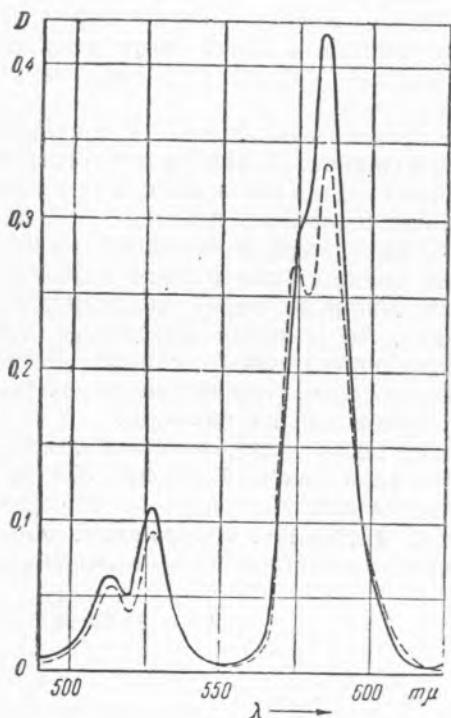


Рис. 3. — $1\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{ZnO}\cdot 5\text{SiO}_2$,
 ---- $1\text{Na}_2\text{O}\cdot 1\text{ZnO}\cdot 5\text{SiO}_2$

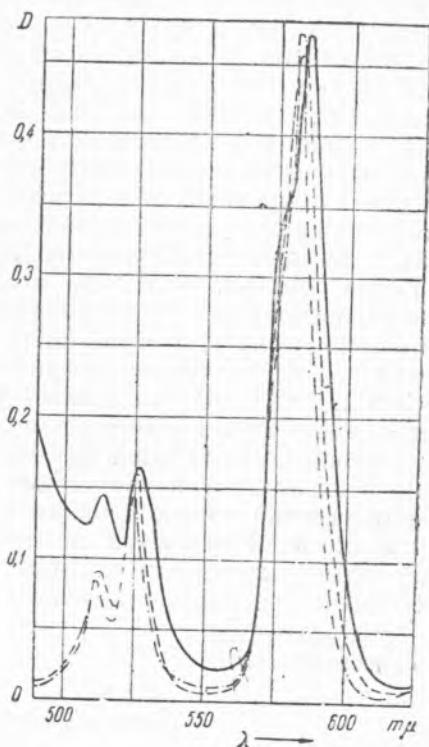


Рис. 4. — $1\text{PbO}\cdot 1\text{SiO}_2$,
 ---- $1\text{PbO}\cdot 1\text{B}_2\text{O}_3$, — · — $1\text{PbO}\cdot 1\text{P}_2\text{O}_5$

и одновременно с этим интенсивность максимума при 586 μm заметно возрастает.

Кривые спектрального поглощения показали также, что увеличение в стекле количества щелочного окисла не уменьшает, как этого можно было ожидать, а наоборот, увеличивает резкость структуры основной полосы поглощения неодима (рис. 1). Наоборот, с увеличением содержания кислотного окисла в боро-силикатном стекле, несмотря на меньшие нарушения в структурной сетке главных стеклообразователей, максимум при 574 μm полностью исчезает (рис. 2).

Увеличение в стекле содержания окислов цинка (рис. 3) и свинца также приводит к исчезновению максимума при 574 μm . Однако во всех случаях одновременно с его исчезновением резко возрастает высота максимума при 586 μm . Характер изменения указывает на то, что при этом происходит не размывание спектра, вследствие увеличения влияния электрических полей ионов вторичных стеклообразователей, а сдвиг максимума при 574 μm и наложение его на основную устойчивую полосу с максимумом при 586 μm . Это подтверждается и тем, что вторая полоса поглощения при 510 — 530 μm во всех этих случаях дает заметное увеличение относительной высоты и резкости обоих максимумов.

Кривые удельного поглощения неодима в силикате, борате и фосфате свинца (рис. 4) показали, что в этом случае характер основной полосы поглощения мало зависит от природы главного стеклообразователя. Во всех трех стеклах имеется один максимум поглощения при $\lambda = 586$ м μ . Однако в силикате свинца имеет место резкое изменение кривой поглощения в синей и фиолетовой частях спектра. Изменение спектра неодима значительно превышает возможность изменения за счет наложения собственной окраски силиката свинца. Это указывает на то, что характер взаимодействия неодима со свинцом в силикате свинца иной, чем в других стеклах. Подобное же изменение окраски происходит при введении в силикат свинца и других красящих окислов. Возникновение новой полосы поглощения в синей части спектра происходит, очевидно, за счет образования химических соединений между свинцом и красящими ионами.

На основании изложенного можно сделать заключение, что второй максимум в основной полосе неодима возникает только в присутствии достаточного количества ионов щелочных металлов и высота его возрастает по мере увеличения содержания щелочных ионов.

Таким образом, появление второго максимума в основной полосе спектра поглощения окиси неодима не является следствием уменьшения поляризующих влияний щелочных ионов по мере увеличения их размеров. Скорее можно предположить, что наличие максимума при $\lambda = 574$ м μ является следствием вполне определенных связей между ионами неодима и щелочного металла, которые тем более вероятны, чем больше концентрация щелочных ионов или их размеры.

Во всех других случаях имеют место такие связи, которые обеспечивают наличие полосы с одним устойчивым максимумом при 574 м μ . При этом характер связей не изменяется как в стеклах с высоким содержанием кислотных окислов, так и в стеклах, содержащих большие количества окислов щелочноземельных металлов, цинка или свинца.

Государственный
оптический институт

Поступило
13 XII 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 E. Weidert u. K. Rosenhauer, *Glastechn. Ber.*, 16, 51 (1938).