

Л. И. ДЕМКИНА

ОБ АДДИТИВНОСТИ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЕКЛА

(Представлено академиком И. В. Гребенщиковым 7 V 1947)

1. В самых первых по времени работах по установлению связи между химическим составом стекла и его физическими свойствами Винкельман и Шотт допускали ⁽¹⁾, что эти свойства слагаются аддитивно из свойств отдельных окислов. Однако последующие работы выявили определенные отступления от аддитивности, особенно в случае простых стекол и стекол, содержащих борный ангидрид. В результате создалась склонность отказаться от точки зрения Винкельмана и Шотта и признать, что аддитивность свойств в общем случае не имеет места ⁽²⁾.

Однако практика производства оптического стекла, весьма сложного по химическому составу, убеждает в том, что между составом и физическими, в частности, оптическими свойствами стекла должно иметь место вполне строгое соответствие не только в небольших пределах изменения состава. Это заставило нас обратиться к предположению, что оптические постоянные стекол все же подчиняются закону аддитивности, в то время как формула, применявшаяся Винкельманом и Шоттом, не отражала этого закона. Действительно, они пользовались выражением:

$$p = \frac{a_1 p_1 + a_2 p_2 + a_3 p_3 + \dots}{a_1 + a_2 + a_3 + \dots} = \frac{\sum a_i p_i}{\sum a_i}, \quad (1)$$

где p, p_1, \dots, p_i — значения рассматриваемой величины соответственно для стекла и для введенных в него окислов, а a_1, a_2, \dots, a_i — весовое или объемное, в зависимости от рассматриваемого свойства, содержание их в стекле.

При исследовании оптических постоянных количество вещества обычно совершенно произвольно отождествляется с числом граммолекул окислов. При этом упускают из виду особенности структуры отдельных окислов в стекле, связанные с геометрическими размерами атомов, с их окружением, с химическим средством и т. п. факторами, совокупное действие которых не может быть учтено, но, несомненно, имеет определенное влияние на результативное значение оптических постоянных. Мы полагаем, что в общем случае формула аддитивности должна иметь вид:

$$p = \frac{\frac{a_1}{s_1} p_1 + \frac{a_2}{s_2} p_2 + \frac{a_3}{s_3} p_3 + \dots}{\frac{a_1}{s_1} + \frac{a_2}{s_2} + \frac{a_3}{s_3} + \dots} = \frac{\sum \frac{a_i}{s_i} p_i}{\sum \frac{a_i}{s_i}}, \quad (2)$$

где коэффициенты s_1, s_2, \dots, s_i отражают соотношения, при которых закон аддитивности является справедливым, и могут быть определены

на основе эксперимента. Эти коэффициенты, зависящие от структурных элементов стекла, образуемых отдельными окислами, мы будем называть соответственно „структурными коэффициентами“.

Винкельман и Шотт приводят для каждого окисла только по одному коэффициенту p (для данного свойства). Это предполагает, что окисел может находиться в стекле только в одной структурной форме. Однако в 1937 г. мы нашли, что борный ангидрид может быть в стекле в виде двух образований, каждое из которых характеризуется особыми значениями показателя преломления n и „структурного коэффициента“ s . В 1941 г. путем рентгенографического исследования Уоррен (3) подтвердил наличие в стеклах двух структурных образований B_2O_3 и показал, что атом бора может находиться здесь или внутри тетраэдров $[BO_4]$ или внутри треугольников $[BO_3]$ * из кислородных атомов. В соответствии с этим в формулу аддитивности может входить одно или два слагаемых, отражающих влияние B_2O_3 со своими характерными для каждой группировки коэффициентами s и p . Подобная картина может иметь и фактически имеет место также и для других окислов.

Можно видеть, что предлагаемая нами формула аддитивности имеет две особенности: 1) в нее входят экспериментально определяемые коэффициенты s_i , при которых закон аддитивности является справедливым, и 2) в зависимости от состава стекла каждый окисел может быть представлен в ней, вообще говоря, не одним, а несколькими слагаемыми. При этих условиях коэффициенты p_i оказываются равными фактическим значениям данной величины для окисла в рассматриваемом окружении.

2. Свое исследование мы начали с оптических свойств стекла — с показателя преломления и дисперсии. Оно проводилось для сложных по составу стекол. Для показателя преломления формула (2) имеет вид:

$$n = \sum_{i=1}^{i=t} \frac{a_i}{s_i} n_i \quad / \quad \sum_{i=1}^{i=t} \frac{a_i}{s_i}, \quad (3)$$

где t — число окислов или, вернее, число структурных норм, образуемых окислами в стекле.

Наиболее прямым и строгим способом определения коэффициентов s_i , n_i явилось бы решение системы из $2t$ уравнений, составленных для $2t$ стекол хорошо известного состава. Однако это встречает трудности принципиального порядка. Во-первых, под количеством надо понимать фактическое содержание отдельных окислов в стекле, нам же был известен только синтетический состав. Во-вторых, для получения более точных значений коэффициентов s_i , n_i стекла должны иметь возможно отличные между собой составы. Но при таких составах теряется уверенность в неизменности структурных группировок отдельных окислов во всех $2t$ стеклах. Поэтому мы применили дифференциальный метод, т. е. метод сравнения оптических постоянных стекол близких по составу.

Положим, что в двухкомпонентной системе одна из компонент — это стекло с коэффициентами n_c и s_c , а другая компонента — окисел, добавленный в это стекло в небольшом количестве a_0 и имеющий коэффициенты n_0 и s_0 . Тогда

$$n = \left(\frac{a_0}{s_0} n_0 + \frac{a_c}{s_c} n_c \right) / \left(\frac{a_0}{s_0} + \frac{a_c}{s_c} \right). \quad (4)$$

* Такая система обозначения борного ангидрида при тетраэдрическом и тригональном антураже используется Шибольдом (4).

При небольшой добавке окисла, когда a_0 близко к нулю, имеем для показателя преломления n „стекла с добавкой“:

$$n = n_c + \left(\frac{dn}{da_0} \right)_{a_0=0} a_0 + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2n}{da_0^2} \right)_{a_0=0} a_0^2 + \dots \quad (5)$$

Дифференцированием выражения (4) и подстановкой полученных значений (при $a_0=0$ и $a_c=1$) в уравнение (5) получаем для приращения Δn показателя преломления выражение:

$$\Delta n = n - n_c = \frac{s_c}{s_0} (n_0 - n_c) a_0 - \frac{s_c^2}{s_0^2} (n_0 - n_c) a_0^2, \quad (6)$$

которое и используем для определения коэффициентов (s_0, n_0) , (s_c, n_c) .

Пусть мы имеем три исходных стекла с показателями преломления n_c, n_c'', n_c''' и со структурными коэффициентами s_c, s_c'', s_c''' . Введем в каждое из них некоторое количество a_0 одного из окислов, например SiO_2 . Показатели преломления полученных стекол будут отличаться от n_c, n_c'', n_c''' на значения $\Delta n_1, \Delta n_1'', \Delta n_1'''$. Затем в те же три исходных стекла введем количество a_c другого окисла, например BaO , который дает соответственно приращения $\Delta n_2, \Delta n_2'', \Delta n_2'''$.

Ограничиваясь первым членом выражения (6), будем иметь для шести стекол: с добавкой SiO_2 $\Delta n_1^{(i)} = \frac{s_c^{(i)}}{s_1} (n_1 - n_c^{(i)}) a_0$; с добавкой BaO

$$\Delta n_2^{(i)} = \frac{s_c^{(i)}}{s_2} (n_2 - n_c^{(i)}) a_0, \text{ где значок } (i) \text{ может принимать значения ' , '' , '''.}$$

Неизвестными являются здесь показатели n_1, n_2 и коэффициенты s_1, s_2 окислов, а также коэффициенты s_c, s_c'', s_c''' исходных стекол. Таким образом, имеем 6 уравнений с 7 неизвестными.

Поскольку коэффициенты s входят и в числитель и в знаменатель уравнения (3), достаточно знать лишь их относительные значения для различных окислов, и тогда система (7) делается определенной и позволяет найти коэффициенты n и s для двух окислов. Таким же путем могут быть найдены коэффициенты для других окислов.

3. Для практического разрешения задачи были использованы результаты измерения показателя преломления около тысячи опытных и производственных варок оптического стекла. Путем статистической обработки этих данных были получены коэффициенты s_i, n_i для двенадцати окислов: $\text{SiO}_2, \text{V}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Sb}_2\text{O}_3, \text{PbO}, \text{BaO}, \text{ZnO}, \text{CaO}, \text{MgO}, \text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}$. Эти коэффициенты, найденные по приращению показателя преломления, могут теперь служить для расчета (по уравнению (3)) показателя преломления оптических стекол различного состава.

Аналогичным путем были установлены коэффициенты для расчета общей и частных дисперсий, а также удельного веса стекла. Как и следовало ожидать, структурные коэффициенты s оказались едиными в формулах для расчета значений всех указанных величин.

В следующей таблице приводятся численные значения показателя преломления n_0 , общей дисперсии $(n_F - n_c)$ и структурных коэффициентов s для вышеуказанных 12 окислов.

Для всех окислов, кроме V_2O_5 и PbO , имеем по одной совокупности коэффициентов $n_D, (n_F - n_c), s$. Это значит, что во всех практических многокомпонентных стеклах 10 окислов из указанных выше 12 находятся всегда в одной и той же структурной форме. При установлении абсолютных значений структурного коэффициента мы условно приняли, что у SiO_2 он равен его молекулярному весу, т. е. 60, и

О к с и с е л	n_D	$(n_F - n_c)$ $\times 10^5$	s	s отвечает молек. весу групп
SiO ₂	1,475	595	60	SiO ₂
B ₂ O ₃ —[BO ₄] [BO ₃] . . .	1,61	750	43	(BO ₃)
	1,464	670	70	B ₂ O ₃
Al ₂ O ₃	1,49	850	102	Al ₂ O ₃
Sb ₂ O ₃	2,02	4000	170	(SbO ₃)
As ₂ O ₃	1,57	1600	198	As ₂ O ₃
PbO—PbO I	2,46	7700	343	PbO·2SiO ₂
PbO II	2,46	7700	223	PbO
PbO III	2,50	11600	223	PbO
BaO	2,01	2260	213	BaO·SiO ₂
ZnO	1,96	2850	223	2 ZnO·SiO ₂
CaO	1,83	1750	86	—
MgO	1,63	1300	100	MgO·SiO ₂
K ₂ O	1,58	1200	94	K ₂ O
Na ₂ O	1,59	1400	62	Na ₂ O

тогда оказывается, что: 1) у окислов, которые в расплаве дают устойчивые силикаты (2ZnO·SiO₂, BaO·SiO₂ и т. д.), коэффициенты s равны молекулярному весу этих силикатов; 2) у окислов, которые в расплаве образуют диссоциированные силикаты, коэффициент s равен либо молекулярному весу окисла (K₂O, Na₂O), либо значению, промежуточному между молекулярным весом окисла и его силиката; 3) трехвалентные окислы Al₂O₃, As₂O₃, а также B₂O₃ при тригональной координации бора, имеют коэффициент s , равный их молекулярному весу. Коэффициенты s у Sb₂O₃ и у B₂O₃ при тетраэдрической координации бора равны молекулярному весу групп (SbO₃) и (BO₂).

Для борного ангидрида имеем два, а для окиси свинца даже три совокупности коэффициентов, отвечающих качественно различным формам пребывания их в стекле. Предложенная нами методика позволяет количественно оценивать содержание каждой структурной формы этих двух окислов в стекле в функции от его состава, и это явится предметом отдельного сообщения.

4. В результате проведенной нами работы получена возможность теоретического расчета оптических постоянных стекол самого различного состава со следующей точностью: для n_D 10—20·10⁻⁴; для $(n_F - n_c)$ 5—10·10⁻⁵; для относительных частных дисперсий на участках: $(F - D)$, $(D - c)$ 1·10⁻³; $(g' - F)$ 2·10⁻³; (863—950), $A' - 863$, $(c - A')$, $(h' - g')$ 3·10⁻³; (365— γ) 5·10⁻³. Этим разрешается с большой полнотой существенная практическая задача предвычисления оптических постоянных стекол по их составу и обратно.

Но, кроме этого, результаты работы имеют и более общее значение. Мы можем утверждать, что предложенная нами формула аддитивности дает непосредственно показатели преломления и дисперсии „окислов в стекле“, с одной стороны, и молекулярный вес групп, образующих структурные элементы стекла,— с другой. Только такой органической связью коэффициентов формулы аддитивности с молекулярным строением стекла можно объяснить тот уровень соответствия между расчетными и измеренными значениями оптических постоянных для стекол самого различного состава, какого мы добились.

Поступило
7 V 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Hovestadt, Jenaer Glass und seine Verwendungen in Wissenschaft u. Technik, Jena, 1900, K. VII. ² W. Eitel, Physikalische Chemie der Silikate, 1941, S. 615. ³ B. E. Warren and J. Bischoe, J. Am. Ceram. Soc., 22, 180 (1939). ⁴ Э. Шибольд, Сб. Основные идеи в геохимии, в. 3, 1937, стр. 132.