

В. П. ДАНИЛОВ

## О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ В ИЗМЕНЕНИИ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ СТЕКОЛ, ОКРАШЕННЫХ НЕОДИМОМ

(Представлено академиком И. В. Гребенщиковым 20 V 1947)

Изучение спектрального поглощения стекол, окрашенных соединениями неодима, представляет большой научный интерес. Это связано с особенностями спектров поглощения неодима. Своеобразие спектральных свойств в данном случае заключается в том, что

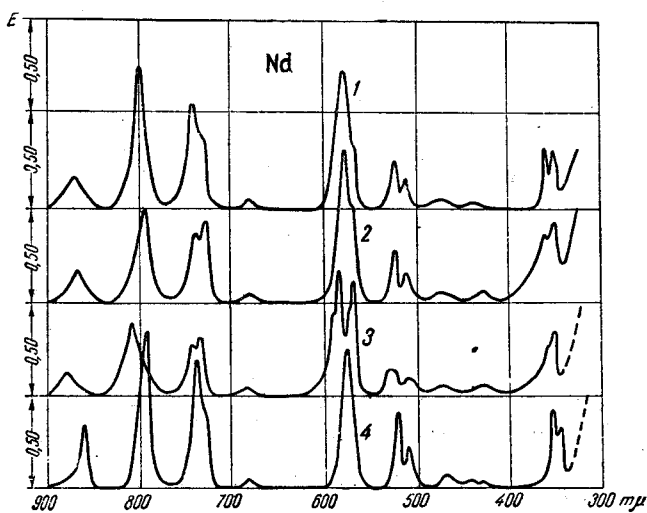


Рис. 1. 1 —  $P_2O_5$ ; 2 —  $Na_2O \cdot 12 B_2O_3$ ; 3 —  $Na_2O \cdot 2,25 SiO_2$ ; 4 —  $H_2O$

в отличие от других неорганических красителей соединения неодима в стекле дают узкие полосы поглощения. Данное свойство является особенно ценным для теоретических исследований, так как при наличии узких полос поглощения становится возможным наблюдать малейшие их изменения в зависимости от состава среды, окружающей ион красителя.

В недавнем прошлом некоторые исследователи (1-5) с успехом применили неодим в качестве „индикатора“ на структурные изменения в стекле. Предпринятая нами работа имеет целью дальнейшее исследование этого вопроса.

Нами была изготовлена серия натриево-силикатных, натриево-боросиликатных и натриево-боратных стекол, а также некоторые фосфатные стекла.

Неодим вводился в шихту в виде азотнокислой соли из расчета 2 г  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  на 100 г стекла. Спектральное поглощение измерялось в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой частях спектра. Измерения производились на кварцевом спектрофотометре Бекмана. Эффективная ширина щели для длины волны 570  $\text{m}\mu$  составляла 0,5  $\text{m}\mu$ .

На пологих участках кривой измерения производились с интервалом 5—10  $\text{m}\mu$ , а в местах резкого изменения поглощения с интервалом 2  $\text{m}\mu$ .

Величина поглощения света данной длины волны определялась по уравнению:  $E = \frac{D_\lambda}{l \cdot d}$ , где  $D_\lambda$  — оптическая плотность,  $l$  — толщина образца в см,  $d$  — уд. вес стекла.

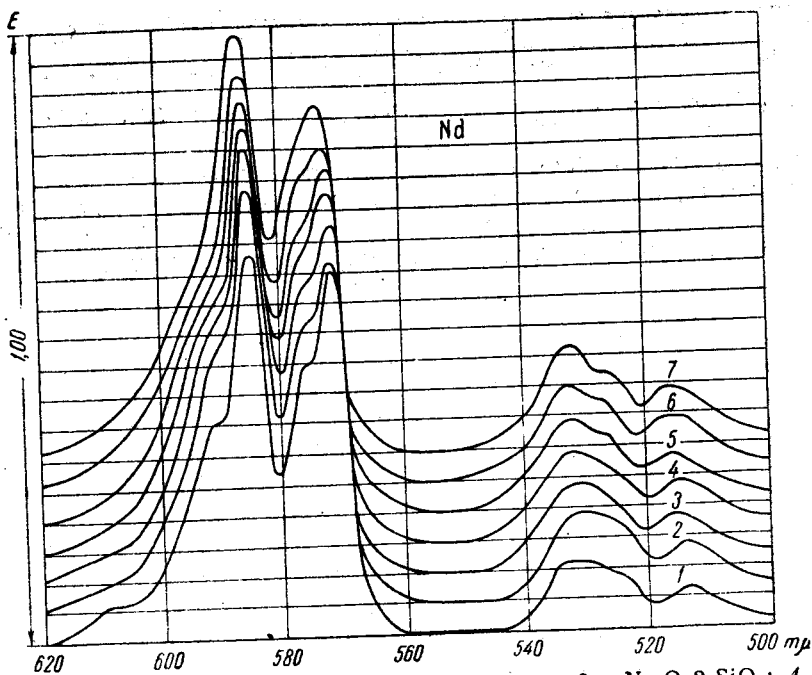


Рис. 2. 1 —  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5 \text{SiO}_2$ ; 2 —  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,25 \text{SiO}_2$ ; 3 —  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ ; 4 —  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,75 \text{SiO}_2$ ; 5 —  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,5 \text{SiO}_2$ ; 6 —  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,25 \text{SiO}_2$ ; 7 —  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$

В данной статье приводятся лишь некоторые наиболее типичные спектральные кривые. Составы стекол обозначены на рисунках.

На рис. 1 представлены кривые спектрального поглощения фосфатного, боратного и силикатного стекол, окрашенных неодимом, и водного раствора азотнокислого неодима. Из рисунка видно, что в строении некоторых полос поглощения у стекол, содержащих различную „основу“, имеется заметная разница.

Максимумы сходных по строению полос поглощения для силикатного стекла лежат в области более длинных волн, чем для боратного. Полосы поглощения фосфатного стекла занимают промежуточное место и располагаются ближе к полосам поглощения боратного стекла.

При увеличении содержания окиси натрия в стекле происходят значительные изменения как структуры спектров, так и положения полос поглощения относительно оси длин волн. Эти явления наблюдались для всех исследованных стекол, причем наиболее резко в случае боратных.

На рис. 2 изображены кривые спектров поглощения серии натриево-силикатных стекол. Рассмотрение рисунка приводит к заключению,

что с увеличением содержания окиси натрия происходит не только смещение спектра в длинноволновую сторону, но также исчезновение „тонкой структуры“ у полосы, расположенной в интервале 560—620 м $\mu$ .

Для удобства сравнения спектральных кривых они смещены относительно оси ординат на одну и ту же величину  $E=0,05$ .

Из рис. 3, на котором представлены спектры поглощения натриево-боратных стекол, видно, что в „кислых“ стеклах, с большим избытком  $B_2O_3$  характер спектрального поглощения остается практически неизменным. При дальнейшем увеличении натрия происходят уже существенные изменения, сопровождающиеся сдвигом максимумов полос в длинноволновую сторону и появлением добавочного максимума (около 572 м $\mu$ ). Следует заметить, что изменение содержания  $Na_2O$

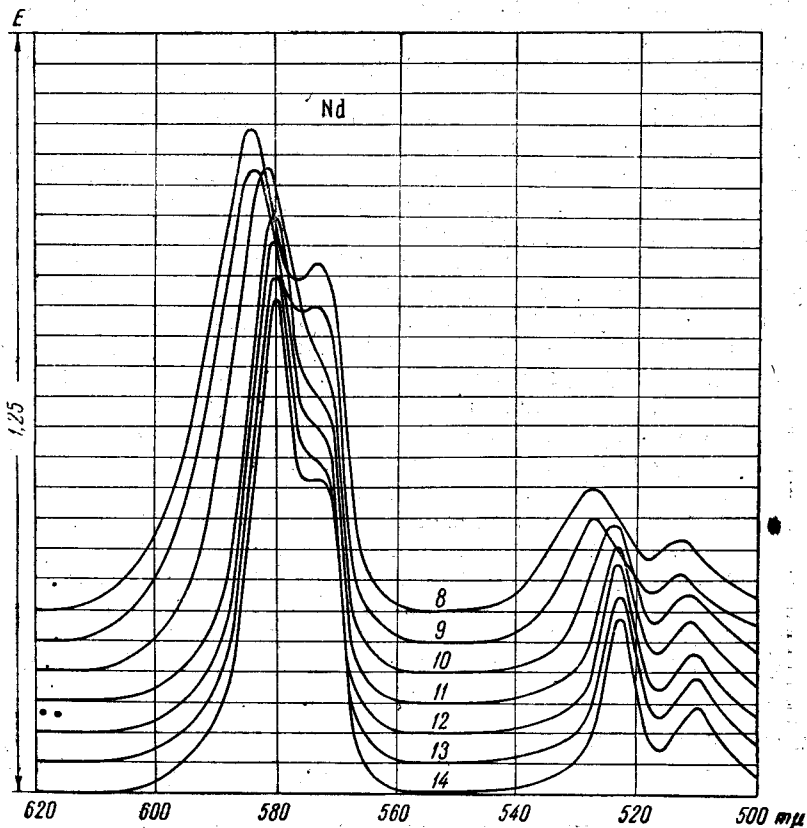


Рис. 3. 8— $Na_2O \cdot 1,75 B_2O_3$ ; 9— $Na_2O \cdot 2 B_2O_3$ ; 10— $Na_2O \cdot 3,4 B_2O_3$ ; 11— $Na_2O \cdot 6,3 B_2O_3$ ; 12— $Na_2O \cdot 8 B_2O_3$ ; 13— $Na_2O \cdot 9,8 B_2O_3$ ; 14— $Na_2O \cdot 12 B_2O_3$ .

в случае двух наиболее щелочных составов существенно не влияет на характер поглощения.

В настоящее время достаточно хорошо известно, что в формировании структуры стекла исключительно важную роль играют химические связи ионов кислорода с ионами стеклообразователей, с одной стороны, и ионами щелочных или щелочно-земельных металлов, с другой. Ионы неодима, соответственно их ионным потенциалам, участвуют в общем распределении кислородных связей и тем самым реагируют на изменение структуры стекла.

Как было показано выше, увеличение содержания окиси натрия в стекле вызывает смещение максимумов полос поглощения в длинноволновую сторону, причем полосы поглощения становятся более „размытыми“.

Смещение максимумов полос поглощения можно объяснить, если исходить из предположения, что с увеличением содержания щелочного окисла в стекле появляется некоторое количество слабо связанных кислородных ионов, способных к более тесному взаимодействию с ионами неодима. Расширение полос и исчезновение тонкой структуры соответствует более резко выраженным вариациям в величине и симметрии электрических полей, окружающих ионы красителя. Отсюда следует, что расширение полос поглощения является результатом наличия в стекле различных по прочности связей ионов красителя с ионами кислорода.

В случае „кислых“ стекол изменение содержания окиси натрия мало сказывается на их спектре (рис. 2 и 3). Увеличение резкости полос показывает незначительные вариации в электрических полях ионов, окружающих ионы красителя, что свидетельствует, грубо говоря, об известном единообразии в прочности структурных связей в этих стеклах.

Уже давно обратили внимание, что стекла, содержащие в своем составе  $V_2O_5$ , резко меняют свои свойства при достижении определенного процентного содержания борного ангидрида. Уоррен рентгенографически показал, что это связано с внутренней структурной перестройкой, с изменением координационного числа иона бора с 3 до 4.

Рассмотрение спектральных кривых на рис. 3 наводит на мысль, что с увеличением содержания окиси натрия в борных стеклах происходит глубокая внутренняя перестройка. Подобное же явление наблюдается и у натриево-боро-силикатных стекол при изменении содержания  $V_2O_5$ . Имеющая место последовательность изменения спектров, как нам кажется, находится в соответствии с существующими представлениями об изменении координационного числа иона бора.

Полосы поглощения неодима в „кислых“ боратных и фосфатных стеклах обладают наиболее простым строением, приближающимся по своему типу к строению полос поглощения азотнокислого неодима в воде (рис. 1). Их максимумы лишь незначительно сдвинуты в длинноволновую сторону по отношению к максимумам полос поглощения гидратированного катиона неодима. Все это позволяет предположить наличие между ионами красителя и структурными элементами боратных и фосфатных стекол сил взаимодействия, аналогичных силам гидратации.

Государственный оптический  
институт

Поступило  
20 V 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> K. Rosenhauer u. F. Weidert, *Glastechn. Ber.*, **16**, 58 (1938). <sup>2</sup> F. Weidert, *Z. Wiss. Photogr.*, **21**, 254 (1921—1922). <sup>3</sup> P. Lueg, *Z. Physik*, **39**, 391 (1926).  
<sup>4</sup> G. Rosenthal, *Glastechn. Ber.*, **18**, 6, 155 (1940). <sup>5</sup> F. Norton and D. Show, *Physical Chem.*, **35**, 3480 (1931).