

В. П. ДАНИЛОВ

## СПЕКТРАЛЬНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ РАСПЛАВЛЕННОГО СТЕКЛА, СОДЕРЖАЩЕГО ИОНЫ НЕОДИМА И МЕДИ

(Представлено академиком И. В. Гребенцовым 25 IX 1951)

Способность цветного стекла изменять спектральное поглощение с температурой может быть использована для изучения стеклообразного состояния, так как дает возможность исследовать по изменению спектров процесс перехода стекла из твердого состояния в расплавленное.

Имеющаяся по данному вопросу литература содержит в большинстве случаев работы, ограниченные областью температур, лежащих ниже температуры размягчения. Авторы некоторых работ отмечают трудности, возникающие при проведении опытов выше температуры размягчения стекла. Эти трудности, повидимому, явились одной из причин слабой разработанности вопроса. Главное препятствие к проведению точных опытов — порча образца при нагревании выше температуры размягчения стекла.

Нами была поставлена задача: найти способ исследования спектрального поглощения стекол в широкой температурной области — от комнатной температуры (20°) до температур расплавленного состояния (1000° и выше). Испытуемые образцы в виде плоско-параллельных прямоугольных пластинок готовились таким образом, что к их поверхностям прикреплялись на оптическом контакте пластинки из плавного кварца. Образованный пакет из образца и двух кварцевых пластинок скреплялся сбоку огнеупорной замазкой, отделенной от образца узенькими пластиночками, изготовленными также из кварца. При нагревании замазка припекалась к стеклу и скрепляла кварцевые пластинки, образуя кювету и обеспечивая плотный контакт между пластинками и образцом. Нагревание образца происходило в малогабаритной электрической печи с нагревателями из платиновой проволоки. Для прохождения света в стенках печи были сделаны сквозные окна, закрытые пластинками из кварцевого стекла. Через образец пропускался параллельный пучок света от лампы накаливания.

Нужно отметить, что собственное излучение стекла при температуре опытов практически не отражалось на величине отсчетов по гальванометру с чувствительностью  $10^{-9}$  а/дел. Данное обстоятельство объясняется тем, что лишь ничтожная доля рассеянного света, исходящего от стекла, попадала в щель монохроматора.

Спектрофотометрирование осуществлялось с помощью монохроматора со стеклянной оптикой и сelenового фотоэлемента. Спектральное поглощение определялось величиной оптической плотности для данной волны, согласно уравнению  $D_\lambda = -\lg \tau_\lambda$ , где  $D_\lambda$  — оптическая плотность,  $\tau_\lambda$  — пропускание.

При сравнении спектрального поглощения стекол различного химического состава, но с одинаковой концентрацией красителя (см. рис. 4) определялась величина  $E$ :

$$E = \frac{D_\lambda}{ld},$$

где  $D_\lambda$  — оптическая плотность,  $l$  — толщина образца в мм,  $d$  — уд. вес стекла.

Нами было проведено исследование ряда стекол, окрашенных различными красителями. В настоящем сообщении приводим только результаты исследования

Таблица 1

№ пп.	Состав стекла в вес. % окислов	Краситель в г на 100 г стекла
1	Натрово-боро-силикатное	Неодим
2	Na <sub>2</sub> O 30%; B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6%; SiO <sub>2</sub> 64%	CuO 2 г
3	Na <sub>2</sub> O 20%; B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 16%; SiO <sub>2</sub> 64%	То же
4	Na <sub>2</sub> O 8%; B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 28%; SiO <sub>2</sub> 64%	" "

спектрального поглощения стекол, окрашенных неодимом и медью (см. табл. 1). Предпочтение, отданное нами неодиму и меди, объясняется тем, что неодим в стекле имеет типичный «структурный» спектр, медь — «бесструктурный».

На рис. 1—4 представлены результаты исследования.

На рис. 1 представлены спектральные кривые стекла, окрашенного соединениями неодима.

Основное изменение спектра с температурой состоит в «сглаживании» структуры и перемещении максимума и края полосы в длинноволновую сторону. Из двух максимумов остается один, полоса поглощения делается «бесструктурной», причем признаки второго максимума исчезают при температуре выше 900°С. Оптическая плотность для  $\lambda=600$  м $\mu$  возрастает от 0,25 до 0,85. Возрастает оптическая плотность полосы, лежащей в интервале 500—550 м $\mu$ .

Наличие структуры у спектра поглощения указывает на существование упорядоченных и направленных химических связей вещества, размытый спектр — на отсутствие таковых, на хаотичность, присущую структуре. Известно (1, 2), что увеличение содержания Na<sub>2</sub>O в стекле с неодимом приводит к возникновению более размытых полос поглощения. Это можно объяснить тем, что с увеличением содержания окиси натрия стекло, приближаясь к границе расстекловывания, приобретает менее прочную структуру, и ионы неодима, попадая в обстановку весьма различных по прочности связей с ионами кислорода, дают размытый спектр.

Аналогичные изменения, по нашему мнению, происходят при нагревании стекла. Характерно, что признаки структуры теряются при температуре выше 900°С.

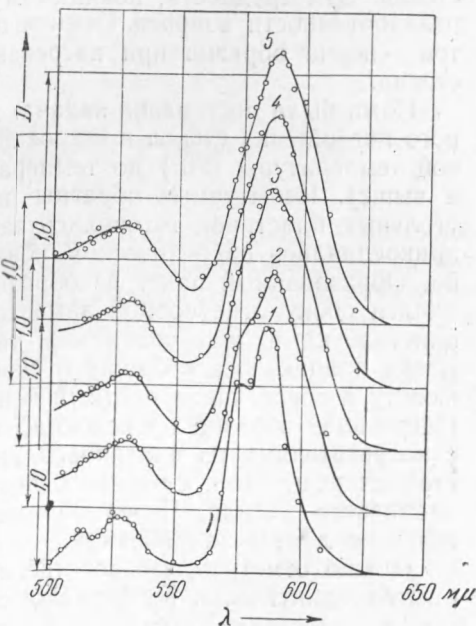


Рис. 1. Nd. Стекло № 1. 1 — комнатная температура, 2 — 700°, 3 — 900°, 4 — 1000°, 5 — 1150°

Результаты измерений спектрального поглощения боро-силикатного стекла, содержащего ионы меди, представлены на рис. 2. Изменения в спектре состоят в смещении минимума кривой, возрастании и уменьшении оптической плотности в крайних частях спектра. При нагревании до  $1100^\circ$  минимум смещается от 480 до 585 м $\mu$ . Изменения оптической плотности для  $\lambda = 420$  и  $640$  м $\mu$  при разных температурах представлены на рис. 3. Из рисунка видно, что оптическая плотность в длинноволновой части уменьшается по абсолютной величине, а в коротковолновой резко возрастает.

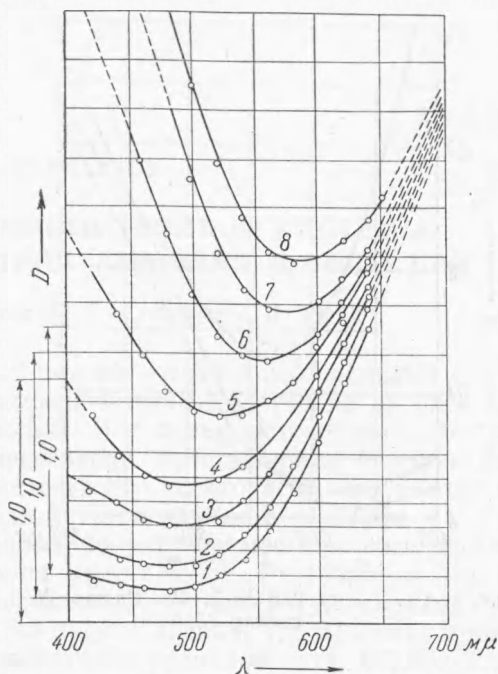


Рис. 2. Сл. Стекло № 2. 1 — комнатная температура, 2 —  $150^\circ$ , 3 —  $300^\circ$ , 4 —  $500^\circ$ , 5 —  $750^\circ$ , 6 —  $900^\circ$ , 7 —  $1000^\circ$ , 8 —  $1100^\circ$ .

Перемещение максимума или минимума кривой при нагревании наблюдалось нами у стекол, окрашенных разнообразными красителями: кобальтом, никелем, у стекол, содержащих окись свинца, и др. Это явление наблюдается и у кристаллических тел.

Так, Ретчинский (3) исследовал спектры поглощения расплавленных солей и нашел, что при переходе от твердого к жидкому состоянию адсорбция изменяется скачкообразно. Для стекол «точка перегиба» А на кривой (см. рис. 3) соответствует температуре начала размягчения.

В. В. Варгин (4) считает, что увеличение спектрального поглощения в фиолетовой части спектра при нагревании стекол, окрашенных медью, происходит вследствие изменения зарядов комплексов меди.

Как показывает изучение водных растворов солей меди, рост интенсивности поглощения в фиолетовой области связан с дегидратацией ионов меди с понижением координационного числа. Нагревание приводит к увеличению поляризации ионов кислорода ионами меди, что сопровождается уменьшением координационного числа, перемещением полосы поглощения из ультрафиолетовой области в видимую и, следовательно, ростом поглощения в фиолетовой части спектра.

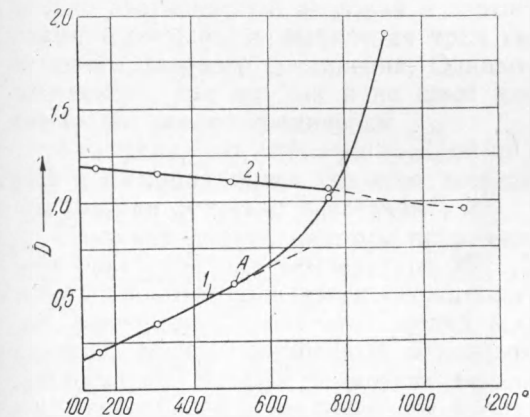


Рис. 3. Сл. Стекло № 2. 1 —  $\lambda = 420$  м $\mu$ , 2 —  $\lambda = 640$  м $\mu$ .

При увеличении содержания  $B_2O_3$  в стеклах, окрашенных соединениями меди, происходят явления, аналогичные наблюдаемым при нагревании (см. рис. 4).

Ионы бора, как известно, обладают способностью увеличивать свое координационное число, присоединяя ионы кислорода, связанные с ионами щелочей, поэтому можно предположить, что увеличение содержания  $B_2O_3$  в стекле, подобно увеличению концентрации дегидратирующего вещества в воде, приводит к уменьшению координационного числа ионов меди в стекле и увеличению поглощения в фиолетовой части спектра.

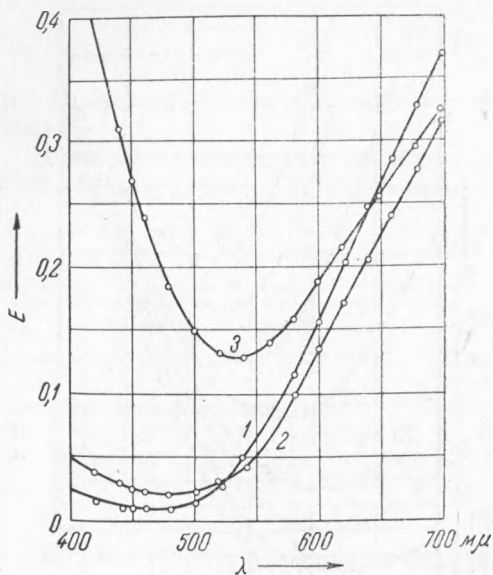


Рис. 4. Кр. 1 — стекло № 2, 2 — стекло № 3, 3 — стекло № 4

Сравнивая спектры окрашенных стекол, нагретых до различной температуры, со спектрами стекол разного химического состава, можно найти еще ряд аналогичных примеров в последовательных их изменениях при нагревании и при изменении химического состава, говорящих о том, что стекла разного химического состава при обычной температуре находятся как бы в некотором подобии того состояния, которое возникает при их нагревании.

Поступило  
20 VI 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. П. Данилов, ДАН, 58, № 7 (1947). <sup>2</sup> К. Rosenhauer u. F. Weidert, Glastechn. Ber., 16, 58 (1938). <sup>3</sup> T. Retschinsky, Ann. d. Phys., 27, 100 (1908). <sup>4</sup> В. В. Варгин, Производство цветного стекла, 1939.