

В. А. ФЛОРИНСКАЯ

## СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ ОБЫЧНЫХ И ЗАРУХШИХ СВИНЦОВЫХ СТЕКОЛ В ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ

*(Представлено академиком А. А. Лебедевым 24 XI 1952)*

Введение. В предыдущей работе <sup>(1)</sup> были изложены результаты исследования спектров пропускания двухкомпонентных свинцово-силикатных стекол с переменным содержанием окиси свинца от 23 до 69 мол. % PbO в области до 15  $\mu$ . Было показано, что главный максимум основной полосы поглощения, соответствующей одному из внутренних активных колебаний атомов в тетраэдре SiO<sub>4</sub> и лежащей у силикатов в области 8—12  $\mu$ , при увеличении PbO смещается в сторону длинных волн и при составе в 60% достигает предельного положения  $\lambda = 11,1 - 11,2 \mu$ , которое не меняется при дальнейшем увеличении содержания PbO. Такое крайнее длинноволновое положение эта полоса занимает только у кристаллов с островной структурой, т. е. таких, у которых тетраэдры SiO<sub>4</sub> изолированы друг от друга или связаны между собой через другие группы атомов, например, октаэдры AlO<sub>6</sub> <sup>(2)</sup>. Это свидетельствует о том, что в стеклах с содержанием PbO выше 60% полимеризация тетраэдров полностью разрушена, т. е. стекла этих составов имеют островную структуру. Было показано также, что во всех стеклах вплоть до состава 50% PbO, т. е. состава метасиликата свинца, у стекло около 13  $\mu$  имеется вторая основная полоса поглощения, соответствующая внутреннему основному неактивному колебанию атомов в тетраэдре SiO<sub>4</sub>. Наличие в спектре стекол этой полосы свидетельствует о существовании в них правильных замкнутых колец <sup>(3-4)</sup> из тетраэдров SiO<sub>4</sub>, т. е. зон с упорядоченным расположением атомов (кристаллитов). По мере увеличения PbO эта полоса слабеет и при составе в 60% полностью исчезает, т. е. кольцевание тетраэдров с увеличением PbO ослабляется и при концентрации в 60% исчезает. Представляло интерес исследовать спектры отражения этих стекол и сравнить их со спектрами стекол, доведенных тепловой обработкой до кристаллизации. Результатам этого исследования посвящена настоящая статья.

Методика эксперимента. Измерение отражения производилось на спектрометре, состоящем из зеркального монохроматора с 60° призмой из каменной соли и термостолбика. Зайчик от гальванометра, соединенного с термоэлементом, падал на дифференциальный фотоэлемент, ток которого приводил в действие второй гальванометр, служивший для фотозаписи и визуального измерения. Измерение отражения производилось в неполяризованном свете под постоянным углом, равным 13°. Отражение от испытуемых зеркал сравнивалось с отражением от алюминиевого зеркала. Для устранения влияния поверхностных пленок на стекле перед измерением поверхность переполировывалась крокусом с ксилолом.

Результаты исследования спектров отражения. На рис. 1 представлено отражение свинцовых стекол в области первой (8—12  $\mu$ ) и второй (12—13  $\mu$ ) основных полос отражения силикатного стекла. Кривые относятся к среднему оптическому флинту с 21% PbO (a),

тяжелым оптическим флинтлом с 30% (б) и 35% (в) PbO и двух-компонентным стеклом с 50% (г) и 66,66% (д) PbO. У всех стекол

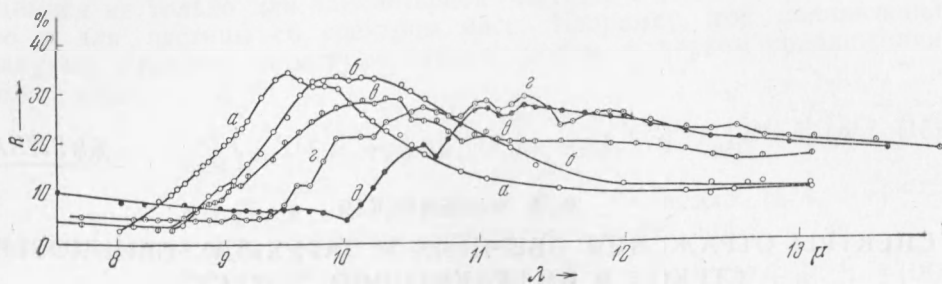


Рис. 1

вторая полоса отражения не обнаруживается. Главный максимум полосы отражения у стекол с 21% PbO занимает наиболее коротковолно-

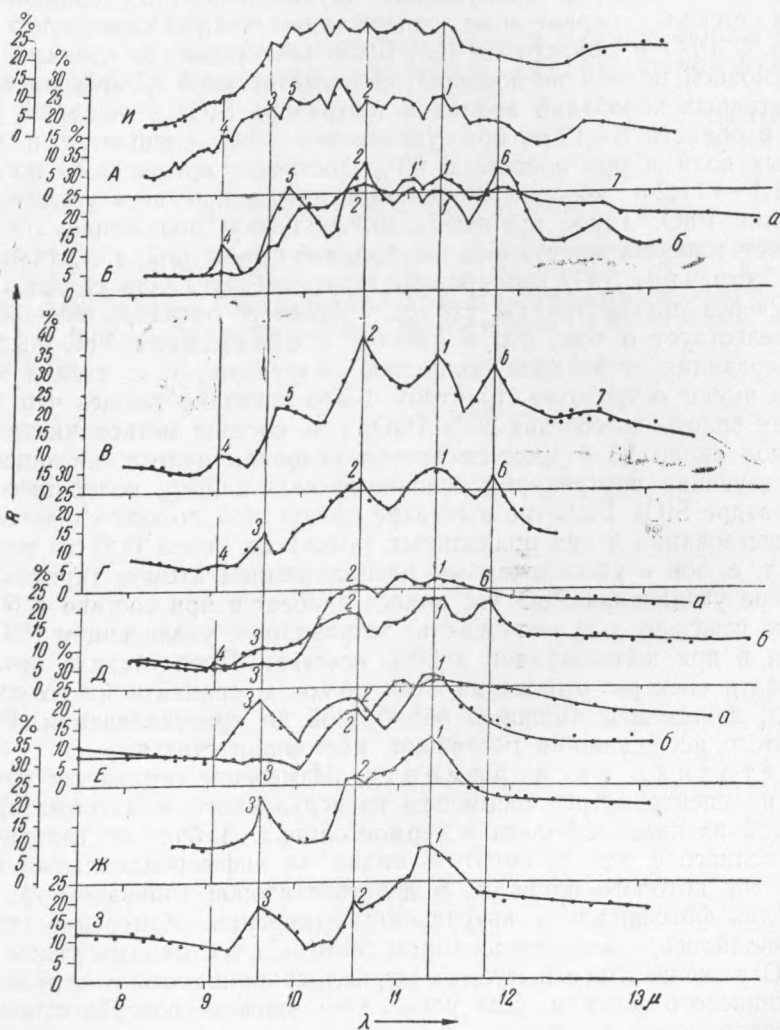


Рис. 2

вое положение и полоса имеет наименьшую протяженность. Полосы остальных стекол имеют значительно большую протяженность и сдвинуты тем дальше в сторону длинных волн, чем выше содержание PbO.

На рис. 2 представлено отражение заруших двухкомпонентных стекол с 35 мол. % PbO (А), 50 % (Б), 55 % (В), 60 % (Г), 61 % (Д), 66,66 % (Е), 69 % (Ж) и 71 % (З). Температура кристаллизации стекол с 30 и 35 % PbO была 870°, остальных 620°. На рис. Б, Д, Е для составов, отвечающих метасиликату свинца, ортосиликату свинца, и состава, весьма близкого к эвтектике этих силикатов (эвтектика лежит при 60 % PbO), представлены кривые исходных (а) и закристаллизованных (б) стекол. Сравнение кривых обычных и заруших стекол показывает, что они необычайно сходны между собой. В той области, где у закристаллизованного стекла нет полос поглощения, исходное стекло также не имеет полос поглощения; где зарушее стекло имеет полосы поглощения, там они наблюдаются и у исходного стекла. Почти все максимумы отражения зарушего стекла намечены уже у исходного стекла и точно согласуются по положению длин волн, разница в максимумах лишь количественная. Так, у стекол с 66,66 и 61 % PbO максимумы 1, 2, 3 заруших и исходных стекол совпадают. У стекла состава метасиликата максимумы 1, 1', 2, 4, 6 и минимумы между ними точно совпадают. Это указывает на то, что связи, характерные для определенных химических соединений, которые выкристаллизовались при тепловой обработке, присущи уже самому стеклу, уже в нем должны существовать группы с упорядоченным расположением атомов — кристаллиты соединений, которые при подходящих для них тепловых условиях вырастают до видимых кристаллов в зарушем стекле.

Сравнение между собой всех кривых отражения заруших стекол показывает, что наиболее простые кривые отражения наблюдаются у стекол состава ортосиликата свинца  $\text{SiO}_2:\text{PbO} = 1:2$  и у стекол, близких к нему по составу. В природе не встречается минералов, являющихся по своему составу ортосиликатом свинца, поэтому в качестве типичной кривой отражения ортосиликата свинца можно принять только таковую закристаллизованного стекла. К этому имеется ряд оснований: 1) состав стекла таков, что здесь может выкристаллизоваться только ортосиликат свинца; 2) если бы даже и имелся избыток окиси свинца, то последняя должна была бы дать полосы поглощения, отвечающие связям PbO в другом более длинноволновом спектральном участке; в спектральном участке 9—11  $\mu$  располагаются полосы, относящиеся к связям Si—O и Al—O в тетраэдрах; 3) кривые отражения силикатов с островной структурой весьма сходны между собой. Так например, виллемит  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  и циркон  $\text{ZrSiO}_4$  имеют полосу отражения, состоящую из трех сильных максимумов при  $\lambda = 10,1; 10,6$  и  $11 \mu$  и весьма слабого максимума при  $11,6 \mu$  (2). Главный максимум циркона у этой полосы лежит при  $11\text{--}11,2 \mu$ . Кривая Е состоит из трех максимумов, главный максимум лежит при  $\lambda = 11,3 \mu$ , побочные при  $\lambda = 10,6$  и  $9,6 \mu$ , т. е. кривая Е сходна с отражением островных кристаллов и может быть принята за кривую ортосиликата свинца. Если на кривых отражения каких-либо стекол будут обнаружены все характерные элементы этой кривой, т. е. максимумы  $11,3; 10,6$  и  $9,6 \mu$ , это будет доказательством существования в этих стеклах ортосиликата свинца. Следовательно, и в заруших стеклах с 71, 69 и 61 % PbO выкристаллизовался ортосиликат свинца.

При переходе к стеклам с более богатым содержанием кремнезема кривые отражения усложняются. У кривой с 61 % PbO появляется максимум 6, который постепенно усиливается и при составе метасиликата свинца имеет наибольшую величину. Кроме того, начиная с 55 % PbO возникает полоса отражения у  $12,6 \mu$  (максимум 7), обязанная образованию правильных колец из тетраэдров. Эта полоса усиливается у стекла с 50 % PbO. Одновременно с ней появляется максимум 4, лежащий при  $9,06 \mu$ . Этот максимум намечается даже у стекла с 61 % PbO. Одновременное наличие максимумов  $9,06$  и  $12,6 \mu$ , которые точно отве-

чают главным максимумам первой и второй основных полос отражения кристобалита, свидетельствует о том, что в стеклах с 50 и 55% PbO наряду с силикатами свинца выкристаллизовывается в небольшом количестве кристобалит. Присутствие кристобалита в стекле с 50% PbO указывает на то, что силикат свинца был частично диссоциирован.

Основными элементами полосы отражения метасиликата свинца, по-видимому, следует считать максимумы при  $\lambda = 9,8; 10,6; 11,03; 11,3$  и  $11,8 \mu$  с главным максимумом при  $\lambda = 10,6 \mu$ . Сравнение кривых зарушенных стекол Б, Е с кривыми Г, Д показывает, что кривые Г и Д содержат одновременно как элементы кривой отражения метасиликата свинца, так и ортосиликата свинца, т. е. здесь выкристаллизовывается смесь мета- и ортосиликата свинца и, следовательно, в исходном стекле с 61% PbO, которое имело отражение, весьма сходное с отражением зарушенного стекла, имелась смесь кристаллитов мета- и ортосиликата свинца.

При содержании выше 50% PbO кривые отражения еще более усложняются. Помимо максимума А, отвечающего главному максимуму кристобалита, появляются два максимума, отвечающие кристаллическому низкотемпературному кварцу, т. е. в стеклах этих составов наблюдается сосуществование двух модификаций кремнезема. Остальные максимумы могут относиться только к силикатам свинца; из них часть максимумов совпадает с максимумами, характерными для орто- и метасиликата свинца, часть появилась новых. По-видимому, в стеклах этих составов выкристаллизовался ряд силикатов, в том числе мета- и ортосиликаты свинца. Кривая отражения стекла с 30% имеет, так же как и у стекла с 35%, весьма сложный вид. Стекла с 21% PbO не удалось закристаллизовать при температуре 870°.

На рис. И показана кривая отражения оптического флинта с 35 мол. % PbO, гретого при 870° в течение 257 час. Это стекло не имеет признаков зарухания. Измерение релеевского рассеяния в гретых стеклах этого состава показало, что рассеяние увеличивается всего лишь на несколько процентов, т. е. образцы после тепловой обработки являются полноценным стеклом. Если же детально сравнить кривую И с кривой А, то видно, что максимумы и минимумы обеих кривых хорошо согласуются между собой, т. е. связи, характерные для кристаллических соединений, выпавших в зарушенном двухкомпонентном стекле с 35% PbO, присущи и оптическому флинту с тем же содержанием PbO, т. е. и в нем имеются кристаллиты тех же соединений. Сравнение кривых отражения образцов того же флинта, но гретых длительное время при 620, 495 и 448°, показывает, что те же максимумы и минимумы обнаружны у всех стекол, но только они еще более слабы. Некоторые из этих максимумов обнаруживаются даже и у исходного негретого стекла, т. е. во всех упомянутых стеклах (закристаллизованного двухкомпонентного, оптических трехкомпонентных стекол, гретых при разных температурах, и исходного флинта) имеются аналогичные группы атомов с упорядоченным расположением. Тепловая обработка позволяет отчетливей оформиться этим атомным группировкам и при подходящих условиях приводит к росту их до размеров кристаллов в зарушенном стекле. Большое разнообразие этих атомных групп и многообразие связей (сосуществование кристаллитов двух модификаций кремнезема, сосуществование кристаллитов разных силикатов свинца) объясняет большую протяженность полос селективного отражения этой группы (оптических) флинтов.

Поступило  
8 IX 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. А. Флоринская, Р. С. Печенкина, ДАН, 89, № 1 (1953). <sup>2</sup> Cl. Schaefer, F. Matossi, K. Vitz, Z. f. Phys., 89, 210 (1934) <sup>3</sup> F. Matossi, H. Bluschke, *ibid.*, 168, 295 (1938). <sup>4</sup> Я. И. Герловин, ДАН, 38, № 4 (1943).