

УДК 541.20

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ЦВЕТОПОГЛОЩАЮЩЕЙ СРЕДЫ  
IV. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ И ОПТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СВОЙСТВ  
ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩЕЙ СРЕДЫ  
КРАСИТЕЛЬ — МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАТРИЦА СТЕКЛА  
ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И КОМБИНАЦИОННОГО  
РАССЕЯНИЯ СВЕТА

*Лидман С. М., Кутюлин С. А., Нейц А. И.,  
Комарова С. Н., Каурионен В. А.*

По данным комбинационного рассеяния лазерного излучения впервые для цветных стекол обнаружена возможность определения размера частиц красителя в матрице стекла. Для щелочных и щелочноземельных стекол методом отражательной спектроскопии с использованием анализа Крамерса-Кронига вычислены физико-химические и оптические свойства молекулярной Si—O-матрицы стекла, их изменение при взаимодействии с красителем.

В предыдущих сообщениях [1, 2] была проиллюстрирована возможность моделирования цветопоглощения путем изменения электронного строения красителя, приводящая к окрашиванию щелочных и щелочноземельных силикатных стекол. При этом за пределами исследования процессов моделирования физико-химических свойств цветопоглощающей среды оставались вопросы: о размере частиц красителя и механизме их участия в ближнем порядке Si—O-молекулярной связи матрицы стекла; о статистическом законе распределения частиц красителя в матрице стекла; о максимально возможном числе частиц красителя в ближнем порядке Si—O-связи, определяющим изменение цветопоглощения стекла с изменением температуры его нагрева.

При экспериментальном исследовании спектров комбинационного рассеивания стекол (бесцветные, синие, желтые, оранжевые) по общепринятой методике с использованием спектрометра ДФС-12, при возбуждении спектра комбинационного рассеивания лазером с длиной волны 0,63 мк (тип лазера ЛГ-126) было обнаружено, что независимо от состава щелочных, щелочноземельных силикатных стекол с окраской от бесцветного (отсутствие красителя) до оранжевого, желтого наблюдается присутствие одних и тех же полос комбинационного рассеивания света. Однако оказывается, что с введением красителя некоторые из линий комбинационного рассеивания в окрашенном стекле с точностью  $\pm 0,5-1,0 \text{ \AA}$  смещаются по отношению к линиям комбинационного рассеивания света лазера в бесцветном стекле на 3–10 Å (рис. 1), что служит прямым доказательством в пользу распределения частиц красителя в окрашенном стекле в целом статистически с размерами частиц 3–10 Å.

Обнаруженный факт согласуется с определением размера частиц красителя в стекле по данным косвенных оптических [2], электронно-микроскопических исследований [3]. По данным ИК-поглощения исследуемых составов щелочных и щелочноземельных силикатных стекол, окрашенных сульфидом и селенидом кадмия, селеном, а также бесцветных матриц не содержащих красителя, в молекулярной области спектра 2–25 мк, регистрируемой на приборе UR-20 по общепринятой методике, наблюдаются в основном деформационные ( $475 \text{ см}^{-1}$ ) и валентные ( $1100 \text{ см}^{-1}$ ) колебания кремний-кислородного тетраэдра, а появление полосы сравнитель-

но малой интенсивности (около  $780 \text{ см}^{-1}$ ) может быть интерпретировано переходом типа:  $\text{SiO}_4 \rightarrow \text{Si}_2\text{O}_7$  [4] (рис. 2).

Однако интенсивность валентной полосы поглощения кремний-кислородного тетраэдра несколько изменялась с изменением окраски стекла от бесцветной до красной. Таким же образом изменялся и характер спектров отражения с образцов цветных и бесцветных стекол, регистрируемых на том же приборе со специальной приставкой на отражение (относительная ошибка в регистрации спектра отражения 2–5 отн. %). Изменение интенсивности валентной полосы поглощения — отражения кремний-



Рис. 1

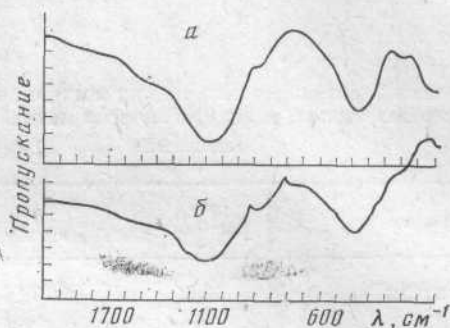


Рис. 2

Рис. 1. Смещение линий комбинационного рассеяния света лазера в спектрах оранжевого (б) и желтого (г) стекол по отношению к соответствующим линиям в бесцветном светофильтре (а, в): а — 5780, б — 5783; в — 5700; г — 5707 Å

Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения темного (а) и красного (б) силикатных стекол

кислородного тетраэдра с введением красителя есть результат изменения дипольного момента  $\text{SiO}_4$  с изменением расстояния в ближнем порядке между тетраэдрами в результате «встраивания» частиц красителя размером  $a=3-10 \text{ Å}$ . При этом дипольный момент встраиваемых частиц красителя в ближний порядок кремний-кислородных тетраэдров может быть оценен методами молекулярной спектроскопии [5]

$$\mu = 0,262k \int_0^a da = 0,262ka, \quad (1)$$

где  $a=3-10 \text{ Å}$  — размер частиц красителя,  $k$  — показатель поглощения  $\text{SiO}_4$  + частица красителя.

Определение оптических и физико-химических свойств кремний-кислородного тетраэдра в валентной полосе поглощения для бесцветных и окрашенных стекол щелочного и щелочноземельного состава осуществлялось с применением анализа Крамерса — Кронига [6] и метода [7], позволяющего по интенсивности отражения света на данной длине волны определить в полосе поглощения: коэффициент поглощения  $\alpha$ , показатель поглощения  $k$ , показатель преломления  $n$ , действительную и мнимую части диэлектрической проницаемости  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$ , высокочастотное значение проводимости  $\sigma$ . И тем самым установить по их значениям, происходит ли изменение ближнего порядка между кремний-кислородными тетраэдрами при заданной технологии введения красителя в стекло.

В табл. 1 приведены результаты такого расчета для щелочных, щелочноземельных стекол различного состава и различной окраски ( $1100 \text{ см}^{-1}$ ); для величины отражения  $R$  в долях от единицы приведены теоретические и экспериментальные (в скобках) значения отражения, которые для стекла являются величинами сравнительно малыми. Из табл. 1 следует, что только в том случае, когда частицы красителя изменяют ближний порядок в валентной полосе кремний-кислородного тетраэдра, стекло имеет тенденцию к окрашиванию. Если частицы красителя слабо изменяют ближний

Цвет стекла *	$10^{-4} \alpha$ , см <sup>-1</sup>	$n$	$h$	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$	$10^{14} \sigma_{\infty}$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	$R$
Без красителя	0,99	0,80	0,72	0,13	1,15	7,76	0,15 (0,15)
Красное	1,02	2,20	0,74	4,29	3,26	22	0,18 (0,18)
Оранжевое	0,69	2,77	0,50	7,42	2,77	19	0,23 (0,22)
Бесцветное	0,97	1,23	0,71	1,01	1,74	12	0,11 (0,12)
Темное	1,15	2,17	0,84	4,00	3,64	25	0,19 (0,20)

\* Содержание: SiO<sub>2</sub>: 74–78%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 5–7%, ZnO: 2–8%, MgO: 4–7%; CaO, SrO, BaO: 1–10%; Na<sub>2</sub>O: 8–10%; CdS, Se: 1,5–2,0%. Химический состав стекла в мол.%, химический состав красителя в масс.%.

Таблица 2

Значения электропроводности при постоянной температуре 298 К для цветных стекол, величина энергии активации  $E_a$  и инвариант отношения  $[E_a / \lg \sigma_{\infty} \tau]$

Цвет стекла	$10^9 \sigma_{\infty}$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	$E_a$ , ккал/моль	$[E_a / \lg \sigma_{\infty} \cdot \tau]_{\tau=1}$
Без красителя	16,6	7,14	0,57
Красное	0,96	4,87	0,26
Оранжевое	4,2	5,10	0,27
Бесцветное	0,04	3,38	0,23
Темное	0,1	3,52	0,18

порядок валентной полосы тетраэдра SiO<sub>4</sub>, хотя в объеме матрицы стекла краситель и присутствует, то это является главной причиной отсутствия окраски стекла.

В табл. 2 приведены значения оптических свойств стекол, рассчитанные только для валентной полосы колебаний SiO<sub>4</sub>, поэтому в целом они, естественно, не совпадают с макроскопическими значениями оптических свойств стекла. Однако расчетные и экспериментальные значения величин отражения данной полосы в спектре практически совпадают, что свидетельствует о приемлемости полученных расчетных значений оптических и физико-химических свойств взаимодействующей системы SiO<sub>4</sub> — краситель.

Измерение проводимости цветных стекол заданного состава при постоянном токе (прибор ИК62, методика [8]) и сопоставление со значениями проводимости для цветных стекол в исследуемой оптической области спектра  $\sigma_{\infty}$  позволило обнаружить между ними зависимость аррениусовского типа:  $\sigma_0 = \sigma_{\infty} \exp(-E_a/RT)$ , где  $E_a$  — кажущееся значение энергии активации проводимости в системе кремний-кислородный тетраэдр — краситель принимает значения (табл. 2), слабо зависящие от состава и цвета стекла, образуя с логарифмом предэкспоненты:  $E_a/\lg \sigma_{\infty}$  — инвариант. Сравнительно малые значения  $E_a$ , слабо изменяющиеся в зависимости от состава и цвета стекла, оказываются близкими по величине оптической энергии поглощения в спектре SiO<sub>4</sub>-тетраэдра 9,09 мк, т. е. 0,14 эВ, что близко к наблюдаемому интервалу значений  $E_a$  (0,14 эВ = 3,2 ккал/моль). Это позволяет сделать вывод, что «встраивание» частиц красителя в ближний порядок тетраэдра SiO<sub>4</sub> относится к цепному механизму, характеризующему наименьшим значением энергии активации, а сам тип активации является линейным, т. е. протекает сначала через активацию только одной частицы красителя. В пользу последнего факта говорит величина размерности активации  $\tau=1$  для найденного инварианта, введенная для аналогичных реакций в [9]. Значение дипольного момента, вычисленное по формуле (1) по данным  $k$  (табл. 1) при размере частиц красителя 10 Å для системы SiO<sub>4</sub> — краситель несколько больше одного Дебая, что находится в разумных пределах для полярной молекулы и составляет приемлемое значение степени ионности такой молекулярной системы:  $i=4,8$ .

$a/2 \cdot \mu$ , то при  $a=10 \text{ \AA}$ ,  $\mu=1,0$   $D$  степень ковалентности системы  $\text{SiO}_4$  — краситель  $q=1-i$  составляет 76%, что вполне разумно.

Однако, как следует из табл. 1 и полученных экспериментальных результатов, существование ближнего порядка между частицами красителя и кремний-кислородным тетраэдром есть необходимое, но недостаточное условие окрашивания стекла. Видимо, различное число частиц красителя в ближнем порядке тетраэдра по-разному изменяет цвет окрашивания стекла. Если такая гипотеза верна, то окраска стекла должна определяться «сыгранным» ансамблем ограниченного числа частиц красителя, встроеного в ближний порядок  $\text{SiO}_4$  матрицы стекла. Постольку, поскольку окраска стекла целым рядом красителей в видимой области спектра, как было показано в [1], определяется краем фундаментальной полосы поглощения красителя в стекле, а энтропия красителя в стекле, следовательно, близка энтропии чистого красителя, и величина вероятности распределения  $m$  частиц в  $p$ -области ближнего порядка  $\text{SiO}_4$  есть закон распределения сравнительно редких явлений, то энтропия красителя и распределение частиц красителя в стекле может быть вычислено по формулам

$$S = -R \ln F_{\text{nc}}, \quad (2)$$

$$F_{\text{nc}} = \exp(-S/R), \quad (3)$$

$$F_{\text{nc}} = p^m e^{-p}/m!, \quad (4)$$

где  $S$  — энтропия красителя в стекле,  $F_{\text{nc}}$  — функция распределения  $m$  частиц красителя в  $p$ -области ближнего порядка  $\text{SiO}_4$ . Если для красного стекла используются красители в виде сульфида, селенида кадмия, чистого селена, значение энтропии для которых лежит в пределах 10,1—17,0 э.е., то, ограничиваясь средним размером частиц красителя 6,5  $\text{Å}$ , будем иметь значение области  $p=6,5/10=0,65$ . Тогда число частиц «сыгранного» ансамбля красителя вокруг  $\text{SiO}_4$  равно 4—5.

Если известна функция распределения частиц красителя в стекле, которая как следует из соотношения (4) есть закон Пуассона — Смолуховского, а при сравнительно малых значениях вероятности  $F_{\text{nc}}$  для красителя в стекле, имеем:  $1 - F_{\text{nc}} \approx 1$ , то для энергии цветопоглощения  $U(\lambda, T)$  с определенными длиной волны и температуры имеем выражение, аналогичное классическому уравнению

$$dU(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} F_{\text{nc}} d\lambda, \quad (5)$$

и для края фундаментального поглощения

$$[dU(\lambda, T)/d\lambda]_{\text{макс}} = 0, \quad (6)$$

то, решая это уравнение, получаем для максимальной частоты  $\nu_{\text{макс}} = \lambda_{\text{макс}}$  цветопоглощения уравнения вида

$$h\nu_{\text{макс}} = A(m+5) \cdot T, \quad A = \text{const}, \quad (7)$$

которому с точностью до постоянной  $(m+5)$  отвечают известные эмпирические уравнения изменения частоты края цветопоглощения с температурой. Если «сыгранный» ансамбль красного красителя состоит из пяти частиц, то при 898 К величина  $\nu_{\text{макс}} = 16000 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует красной области спектра (625 нм); с понижением температуры на 50 град при

том же числе частиц красителя  $m=5$  величина  $\nu_{\text{макс}}=19047 \text{ см}^{-1}$ , т. е. смещается в желтую область спектра (525 нм). При  $T=898 \text{ К}$  и  $\nu_{\text{макс}}=19047 \text{ см}^{-1}$  величина  $m=7$ , т. е. ансамбль «сыгранного» красителя превращается уже в кластер.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Трошин В. В., Нейч А. И., Кутолин С. А. и др. Ж. физ. химии, 1982, т. 56, № 1, с. 136.
2. Черпилло В. П., Нейч А. И., Кутолин С. А. и др. Там же, 1982, т. 56, № 12, с. 2991.
3. Брезовских С. М., Никонов Ю. П., Нейч А. И. Физика и химия стекла, 1977, т. 3, № 2, с. 172.
4. Лазарев А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л.: Наука, 1968. 347 с.
5. Грибов Л. А. Теория интенсивностей в ИК-спектрах многоатомных молекул. М.: Наука, 1963, с. 78.
6. Кутолин С. А., Самойлова Р. Н., Белова Л. Ф. Анализ физико-химических свойств индивидуальных веществ методом оптического отражения и поглощения, (323). вып. 2, М.: ЦНИИ Электроника, 1968, с. 74.
7. Vasicsek A. Tables of Determination of Optical Constants from the Intensities of Reflected Light. Praha: Akademia, 1963.
8. Кутолин С. А., Чернобровкин Д. И. Пленочное материаловедение редкоземельных соединений. М.: Металлургия, 1981.
9. Кутолин С. А. Исследование процессов получения, обработки и применения свойств некоторых классов чистых неорганических материалов: Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Томск: Изд-во ТГУ, 1969. 34 с.

Новосибирский институт инженеров  
железнодорожного транспорта

Поступила в редакцию  
4.X.1982