

УДК 53

ЗАВИСИМОСТЬ НЕКОТОРЫХ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АКТИВИРОВАННЫХ СТЕКОЛ ОТ ЭФФЕКТИВНОЙ СИЛЫ ИЗ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ

Прусова И.В.¹, Прихач Н.К.¹, Сергеев И.И.²¹Белорусский национальный технический университет
Минск, Республика Беларусь²Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
Минск, Республика Беларусь

Исследовались активированные ионами Nd³⁺ стекла, полученные путём плавления соосажденной шихты [1]. На рисунке 1 изображен спектр поглощения такого стекла с концентрацией $N_{Nd} = 68 \cdot 10^{20}$ ионов/см³. Значения плотности (ρ), показателя преломления (n_d), параметров, характеризующих их спектральные полосы (СП), а также положение высокочастотной границы фонового спектра $\nu_{ик}$ при $k = 500$ см⁻¹. При этом корреляция в направлении и величине изменений имеет место лишь для ν , $\bar{\nu}$ и $\Delta\nu$.

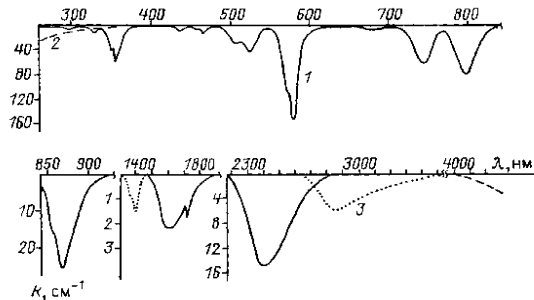


Рисунок 1 – Спектр поглощения образца 10:
1 – поглощение ионов Nd³⁺; 2 – собственное поглощение стекла; 3 – поглощение, обусловленное ОН-группами

Корреляция в изменении значений $\nu_{ик}$ – коротковолновой границы фонового спектра стекла, $\bar{\nu}$ – положение барицентра полосы $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ ионов Nd³⁺, $\Delta\nu(^4F_{3/2})$ – расщепления состояния $^4F_{3/2}$ ионов Nd³⁺ – может указывать на общность вызывающей ее причины. Учитывая невозможность использования единой системы локальных координат для ОЦ стекла, а также тот факт, что положение фонового спектра в значительной мере определяется силами связей между элементами структурного каркаса [2], представляется целесообразным связать эти характеристики с некоторой интегральной для стекла силой химических связей. Подобные попытки уже предпринимались для прогноза физико-химических свойств стекол на основе расчета средней силы мостиковых связей [3], которая для исследованного бесщелочного стекла имеет вид:

$$F_c = \sum_{\bar{e}} N_{\bar{e}} z_{\bar{e}} (F_{\bar{a}})_{\bar{e}} / \sum_{\bar{e}} N_{\bar{e}} z_{\bar{e}}, \quad (1)$$

где $N_{\bar{e}}$ – объемная концентрация катионов; $z_{\bar{e}}$ – количество химических связей катион-анион;

F_c – относительная сила единичной валентной связи. Корректируя F_c с учетом ослабления связей при увеличении радиусов взаимодействующих ионов, введем новый параметр, который назовем эффективной относительной силой химических связей структурного каркаса:

$$\bar{F} = F_c / [1 + \frac{4\pi}{3} \sum_{\bar{e}, \bar{a}} (r_{\bar{e}}^3 N_{\bar{e}} + r_{\bar{a}}^3 N_{\bar{a}})]. \quad (2)$$

Здесь индекс «а» относится к анионам.

Хотя точное определение некоторых величин, входящих в выражения (1) и (2), проблематично, их значения вполне поддаются оценке. Так, F_c можно вычислить, зная лишь мольные доли входящих в стекло оксидов, в чем легко убедиться, подставив в формулу (1) выражение для N из формулы (3), а z_k можно считать равным КЧ катионов, достаточно корректные значения которых определяются на основе геометрического критерия [4].

$$N = 0,001 N_A \rho C n_x / M, \quad (3)$$

где N_A – число Авогадро, ρ – плотность стекла, n_x и M – количество искомым элементов в окисле и его молярная масса соответственно.

Несложный расчет показывает, что наиболее вероятные значения КЧ для катионов Si⁴⁺, Al³⁺, Ln³⁺ в оксидах равны 4, 6, 8 соответственно. Что касается величины F_c , то, принимая прочность чисто ионной связи за 1, а прочность наиболее распространенной среди минералов ковалентной связи за 2, ее можно вычислить прибавлением к единице степени ковалентности связи, определенной по разности электроотрицательностей, например, с помощью таблицы, приведенной в [5], и выраженной в долях единицы. С учетом гибридизации орбиталей можно считать полученные значения одинаковыми для всех связей данного катиона.

На рисунках 2 и 3 изображены зависимости $\nu_{ик}$ стекла и $\bar{\nu}(^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2})$, $\Delta\nu(^4F_{3/2})$ ионов Nd³⁺ от введенного параметра. При вычислении \bar{F} использовались «рентгенографические» значения r_n [2], а количество химических связей, приходящихся на один катион, полагалось равным его КЧ и определялось на основе геометрического критерия. Как видно, полученные зависимости в пределах ошибки эксперимента можно аппроксимировать линейными функциями. Смещение

$\nu_{\text{ИК}}$ в высокочастотную сторону с увеличением \bar{F} находится в согласии с известным фактом коротковолнового сдвига колебательных полос вещества с усилением химических связей между его элементами при сохранении их массы. Однако если бы при этом происходило уменьшение расстояния между всеми элементами, входящими в стекло, следовало бы ожидать длинноволнового смещения $\bar{\nu}(^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2})$ из-за расширения электронных орбиталей активатора в результате увеличения его взаимодействия с атомами кислорода. Наблюдаемое же в эксперименте коротковолновое смещение свидетельствует об уменьшении степени ковалентности связи активатора с его ближайшим окружением. Полагая, что коэффициент делокализации орбиталей металла, окруженного лигандной оболочкой из одинаковых химических элементов, определяется выражением [7] $\Psi \cong \text{Const} \cdot S_R(N_0)^{1/2}$, где S_R – радиальная часть интеграла перекрывания орбиталей лигандов и центрального атома, а N_0 – количество взаимодействующих с ним орбиталей лигандов, можно высказать некоторые соображения относительно структурной реорганизации окружения активатора при увеличении \bar{F} . По-видимому, уменьшение степени ковалентности связи неодим – лиганды в результате понижения КЧ активатора (уменьшения N_0) для исследованных бесщелочных стекол не имеет места, поскольку при их синтезе имеются физические предпосылки лишь для увеличения его КЧ за счет уменьшения КЧ алюминия.

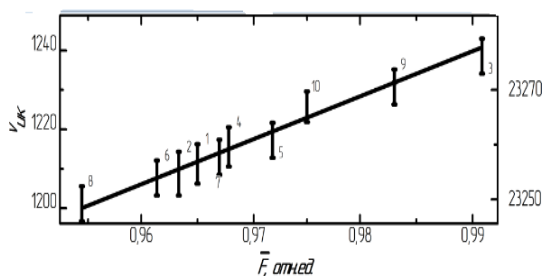


Рисунок 2 – Зависимость коротковолновой границы фонового спектра стекла от эффективной силы химических связей

Поэтому можно полагать, что в данном случае имеет место уменьшение радиальной части интеграла перекрывания, которое вызывается увеличением расстояний Nd – O из-за смещения кислорода от неодима к более электроотрицательным элементам в соответствии с известным правилом «поляризации и контрполяризации» [6].

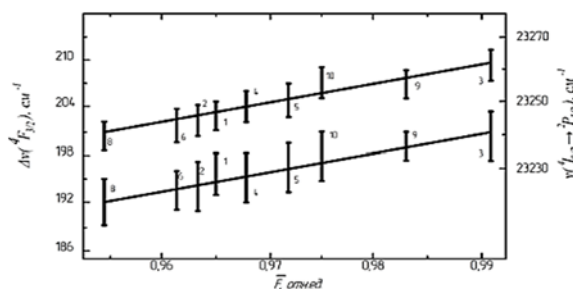


Рисунок 3 – Зависимость величины расщепления состояния $^4F_{3/2}$ ионов Nd^{3+} (нижняя прямая), положения баристра полосы $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ (верхняя прямая)

Наблюдаемое при уменьшении степени ковалентности связи неодим – лиганды понижение симметрии ОЦ, о чем свидетельствует усиление расщепления термина $^4F_{3/2}$, можно объяснить тем, что с ростом \bar{F} , т.е. с увеличением в стекле доли элементов с большими значениями F_e , z_e и меньшими ионными радиусами (см. формулы (1) и (2)), условия для активного формирования в расплаве неодимом своей лигандной оболочки ухудшаются и ее конфигурация в значительной мере определяется поляризующим влиянием этих элементов.

Авторы благодарят Георгия Ефимовича Малашкевича за любезно предоставленные для измерения стекла.

Литература

1. Малашкевич Г.Е., Тадуш В.Н., Кузнецова В.В., Черчес Х.А., Близнюк Н.И., Михалевич В.Г., Ржевский М.Б. Физико-химические и спектрально-люминесцентные свойства стекла системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ // ЖПС. – 1982. – Т. 37, № 2. – С. 261–265.
2. Брандмюллер И., Мозер Г. Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния. – М.: Мир, 1964. – 628с.
3. Ермоленко Н.Н. О зависимости некоторых физических свойств стекол от их химического состава и структуры. В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. – Минск: Вышэйшая школа, 1976. – Вып. 5. – С. 3–9.
4. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л. Современная кристаллография. – М.: Наука, 1982. – Т. 2. – 354 с.
5. Поваренных А.С. Твердость минералов. Киев: Изд. АН УССР, 1963. – С. 51–65.
6. Аппен А.А. Химия стекла. – Л.: Химия, 1974. – 352 с.
7. Давиденко Н.К., Яцимирский К.Б. Закономерности смещения полос в спектрах ионов лантаноидов при комплексообразовании в растворах // Теор. и эксп. химия. – 1970. – Т. 6. – С. 620–628.