

УДК 53

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

Прусова И.В.<sup>1</sup>, Прихач Н.К.<sup>1</sup>, Сергеев И.И.<sup>2</sup><sup>1</sup>Белорусский национальный технический университет  
Минск, Республика Беларусь<sup>2</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
Минск, Республика Беларусь

Исследовались активированные ионами Nd<sup>3+</sup> стекла, полученные путём плавления соосажденной шихты [1]. На рисунке 1 изображен спектр поглощения такого стекла с концентрацией  $N_{Nd} = 68 \cdot 10^{20}$  ионов/см<sup>3</sup>. Значения плотности ( $\rho$ ), показателя преломления ( $n_d$ ), параметров, характеризующих их спектральные полосы (СП), а также положение высокочастотной границы фонового спектра  $\nu_{ик}$  при  $k = 500$  см<sup>-1</sup>. При этом корреляция в направлении и величине изменений имеет место лишь для  $\nu$ ,  $\bar{\nu}$  и  $\Delta\nu$ .

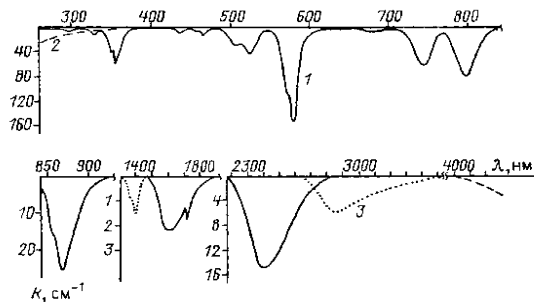


Рисунок 1 – Спектр поглощения образца 10:  
1 – поглощение ионов Nd<sup>3+</sup>; 2 – собственное поглощение стекла; 3 – поглощение, обусловленное ОН-группами

Корреляция в изменении значений  $\nu_{ик}$  – коротковолновой границы фонового спектра стекла,  $\bar{\nu}$  – положение барицентра полосы  $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$  ионов Nd<sup>3+</sup>,  $\Delta\nu(^4F_{3/2})$  – расщепления состояния  $^4F_{3/2}$  ионов Nd<sup>3+</sup> – 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:

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

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,  $\rho$  – 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 Si<sup>4+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ln<sup>3+</sup> 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 Nd<sup>3+</sup> 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.

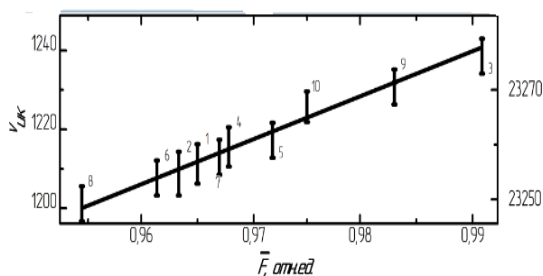


Рисунок 2 – Зависимость коротковолновой границы фонового спектра стекла от эффективной силы химических связей

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].

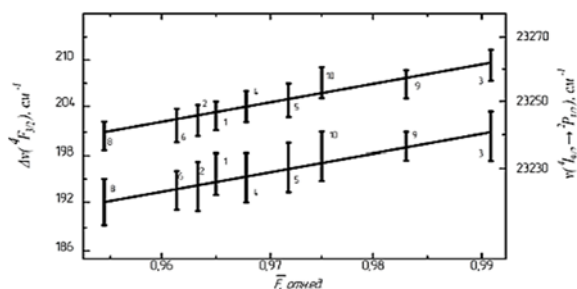


Рисунок 3 – Зависимость величины расщепления состояния  $^4F_{3/2}$  ионов  $Nd^{3+}$  (нижняя прямая), положения баристра полосы  $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$  (верхняя прямая)

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., Тадэуш 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  $SiO_2-Al_2O_3-La_2O_3-Nd_2O_3$  // 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.