# МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М.В. ЛОМОНОСОВА ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Augus

Андреев Максим Николаевич

Влияние микро- и макрокомпонентов на окраску силикатных стекол

02.00.01 - неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель: к.х.н., доцент А.А. Дроздов

## Содержание

Список сокращений	4
Введение	5
I Литературный обзор	
Глава 1. Стеклообразное состояние вешества	
Глава 2. Стекла в системах Na <sub>2</sub> O-CaO-SiO <sub>2</sub> и K <sub>2</sub> O-CaO-SiO <sub>2</sub>	
2.1. Трехкомпонентная система Na <sub>2</sub> O-CaO-SiO <sub>2</sub>	
2.2. Структура стекол	
2.4. Фазовое разделение в двух – и трехкомпонентных системах	
Глава 3. Стекла в системах PbO-SiO <sub>2</sub> и K <sub>2</sub> O-PbO-SiO <sub>2</sub>	
3.1. Система PbO-SiO <sub>2</sub> и свойства стекол в этой системе	
3.2. Система K <sub>2</sub> O-PbO-SiO <sub>2</sub>	
3.4. Свойства и структура стекол в системе K <sub>2</sub> O-PbO-SiO <sub>2</sub>	
Глава 4. Окраска стекол	
4.1. Окраска стекол в отсутствие красителей	
4.2. Особенности поглощения в свинцовых стеклах	
4.3. Окраска стекол ионными красителями	
4.4. Редокс-процессы в стеклофазе и их влияние на окраску стекол	44
4.5. Окраска стекол наночастицами. Стекло «золотой рубин»	47
4.6. Окраска стекол наночастицами серебра	59
4.10. Дихроизм в стеклах. Кубок Ликурга	60
<b>П. Постановка задач исследования и структура работы</b>	64
Ш Эксполиментали над насти	67
III. Экспериментальная часть III 1 Разитиры маталы знализа и исспаларания	
III. 1. 1. Реагенты	
Ш 1 2 Приборы и метолы	
III. 2. Метолики синтеза	
III.2.1. Составление шихты и варка стекол в системе KPS (серии 1, 2, 4, 5)	
III.2.2. Составление шихты и варка стекол в системе NCS (серия 6)	
III.2.3. Воспроизведение исторических образцов	
III.2.4. Вторичная термообработка	
IV. Обсуждение результатов	85
IV.1. Анализ исторических стекол	
IV.1.1. Составы стекол	
IV.1.1. Фазовое разделение в стеклах	
IV.2 Стекла в модельной системе K2O-PbO-SiO2, не содержащие добавок	
IV.2.1. Синтез и составы стекол	
IV.2.2. Экспериментальное изменение вязкости	94
IV.2.3. Электронные спектры, люминесценция, изменение энергии Урбаха	95
IV.2.4. Рамановская спектроскопия	
IV.2.5. Оптическое малоугловое рассеяние. Немонотонное изменение свойств	101
IV.3 Стекла в модельной системе K2O-PbO-SiO2, окрашенные медью	
IV.3.1. Синтез и составы стекол	106
IV.3.2. Изменение положения фундаментального края поглощения	108
IV.3.3. d-d Переходы	
IV.3.2. Электронный парамагнитный резонанс	114
IV.3.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	117
IV.3.4. Спектроскопия XANES	
IV.4 Стекла в модельной системе K <sub>2</sub> O-PbO-SiO <sub>2</sub> , окрашенные золотом	

IV.4.1. Составы стекол и особенности синтеза	
IV.5 Стекла в NCS-системе с эффектом дихроизма	••••••
IV.5.1. Обсуждение синтеза и состава	•••••••••••••••••••••••••••••••••••••••
IV.5.2. Оптические свойства стекол до вторичной термообработки	
IV.5.3. Изменения в стекле при вторичной термообработке	
V. Выводы	••••••••••••••••••••••••
VI. Список литературы	

### Список сокращений

- NCS система Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>
- NBO non-bridging oxygen (концевой атом кислорода)
- BO bridging oxygen (мостиковый атом кислорода)
- KCS система K<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>
- KPS система K<sub>2</sub>O-PbO-SiO<sub>2</sub>
- PS система PbO-SiO<sub>2</sub>
- ИСП-МС масс-спектрометрия с индукционно связанной плазмой
- ИСП-АЭС атомно-эмиссионная спектроскопия с индукционно связанной плазмой
- КР комбинационное рассеяние
- КЧ координационное число
- НЧ наночастица
- ПО предел обнаружения
- РМБР релеевское и Мандельштвм-Бриллюэновское рассеяние света
- РСМА рентгеноструктурный микроанализ
- РФС рентгенофлуоресцентная спектроскопия
- РФЭС рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- РЭМ растровая электронная микроскопия
- ТО термообработка
- ЩЗМ щелочноземельные металлы
- ЭПР электронный парамагнитный резонанс
- ЯМР ядерный магнитный резонанс
- $n_D$  показатель преломления при  $\lambda = 589$  нм
- T<sub>c</sub> критическая температура расслоения
- Т<sub>д</sub> температура стеклования
- T<sub>m</sub> верхняя температура несмешиваемости
- T<sub>d</sub> температура размягчения, определенная дилатометрически
- $\Lambda$  оптическая основность
- λ<sub>PR</sub> максимум длины волны плазмонного резонанса
- ΔЕ энергия Урбаха
- E<sub>opt</sub> ширина запрещенной зоны для прямых и непрямых переходов

### Введение

#### Актуальность темы

Современные подходы к материаловедению, направленные на выявление функциональных свойств новых веществ и материалов, в последние годы стали распространять и на изучение материалов прошлого. В эпоху конвергенции социо-гуманитарного и естественно-научного знаний на принципиально новый уровень выходит изучение памятников культурного наследия, которое осуществляют с привлечением всего комплекса современных физико-химических методов [1]. Подобная стратегия широко представлена в работах зарубежных исследователей, но пока мало распространена на изучение предметов отечественной культуры [2].

Стекла представляют собой важный класс исторических материалов, одним из ключевых функциональных свойств которых является окраска. Хранящиеся в музеях художественные предметы, выполненные из стекла, демонстрируют необычные, а иногда и уникальные оптические свойства, которыми не обладают современные промышленные стекла. Выявление причин окраски исторических стекол, ее связи со структурой и микроструктурой материала, изучение влияния отдельных компонентов на исследуемые свойства, необычайно важно не только для понимания сути технологических процессов древности, но и для решения задач по синтезу этих материалов в современных условиях. Исторические стекла, под которыми мы понимаем неорганические стеклообразные материалы, произведенные В прошлом, представляют собой сложные многокомпонентные системы, содержащие множество микрокомпонентов, некоторые из которых, иногда лишь при одновременном присутствии и определяют уникальность их оптических свойств. Эти микродобавки могут играть различную роль, в том числе и сегрегативную, вызывая резкое изменение микроструктуры поверхности по сравнению с объёмом. Для выявления причин окраски требуется как изучение самих исторических объектов, что в большинстве случаев возможно делать, привлекая лишь неразрушающие и «квазинеразрушающие» методы анализа, так и создание и полное исследование модельных систем, воспроизводящих заданные функциональные свойства исторических объектов. Параллельно с этим решается и еще одна задача – разработка методов синтеза стекол с заданными функциональными свойствами. Хотя этот метод синтеза отличается от исторического вследствие различий в условиях, в аппаратурном оформлении, важно, что он позволяет получать материал с теми же свойствами, что и исследуемый исторический объект. Подобная стратегия исследования, используемая в ряде зарубежных работ, до настоящего

времени не была распространена на изучение русского художественного стекла. Современная наука не смогла объяснить с позиций микроструктуры уникальные оптические свойства некоторых выдающихся памятников древности, например, знаменитого кубка Ликурга [3].

### Цели работы:

- выявление зависимости окраски исторических стекол от состава и строения путем изучения микроструктуры как самих исторических объектов, так и специально синтезированных модельных систем;
- 2. разработка методов направленного химического модифицирования окраски стекол.

### Задачи работы:

- 1. провести анализ состава и микроструктуры некоторых образцов русских исторических стекол и выбрать на основе полученных данных модельные системы;
- 2. провести синтез стекол в системе K<sub>2</sub>O-PbO-SiO<sub>2</sub> (KPS) с варьируемым содержанием PbO/SiO<sub>2</sub>;
- 3. установить влияние концентрации макрокомпонентов (PbO, M<sub>2</sub>O, M = Li Cs) и микрокомпонентов (CuO, Au) на диапазон пропускания оптического излучения;
- 4. разработать подходы к направленному синтезу стекол в Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> (NCS) системе с эффектом дихроизма;
- 5. выявить причину дихроичной окраски и ее зависимость от микрокомпонентов.

### Объекты исследования:

- 1. исторические стекла в системах (Na,K)<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>, KPS, содержащие различные микрокомпоненты;
- 2. стекла в модельной системе KPS с варьируемым количеством свинца;
- 3. стекла в модельной системе KPS с варьируемым количеством свинца, содержащие ионы (Cu<sup>2+</sup>) и наночастицы (Au) переходных металлов;
- 4. стекла в модельной системе NCS с различным набором микрокомпонентов;
- 5. полученные на основе исследования модельных систем стекла, воспроизводящие заданные оптические свойства исторических объектов.

Выбор системы KPS обусловлен ее использованием в отечественном стеклоделии, начиная с самых ранних его этапов. Эта система дает большие возможности для варьирования спектральных свойств и окраски материала ионами переходных металлов, так как стекла в ней образуются в широком диапазоне составов, а их структура меняется в соответствии с изменением структурной роли свинца. Важным фактором, определяющим микроструктуру исторических объектов, является образование двухфазных стекол. С целью изучения влияния фазового разделения на окраску проведен синтез стекла в системе NCS, в которой в области составов, богатых кремнеземом, образуются двухфазные стекла. Под макрокомпонентом мы понимаем компонент, содержащийся в системе в количестве более 2% и вносящий значительный вклад в структуру стеклофазы. Микрокомпонент – это специальная добавка, модифицирующая свойства системы и содержащаяся в ней в небольшом количестве (< 2%). В число микрокомпонентов входит краситель – ионы или частицы, поглощающие свет в видимой области спектра.

Научная новизна работы заключается в следующем:

Комплексом физико-химических методов изучены русские исторические стекла XVIII - XIX вв. Предложено объяснение причин окраски исторических стекол, в том числе впервые установлена роль фазового разделения в возникновении дихроизма стекла кубка Ликурга. Выявлена роль микрокомпонентов в фазовом разделении в Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> системе в области составов, лежащих на границе образования двухфазных стекол. Показано влияние микронеоднородной структуры стекол в K<sub>2</sub>O-PbO-SiO<sub>2</sub> системе на образование наночастиц золота. Изучено влияние микропримесей на форму наночастиц.

### На защиту выносятся следующие положения:

- Локальная структура и микроструктура 40 исторических стекол, произведенных на Устьрудицкой фабрике М.В. Ломоносова в 1754 – 1768 гг. и на частных предприятиях Мальцовых в середине XIX века.
- 2. Оптические свойства стекол в системе KPS с различным содержанием свинца, окрашенных медью, и причина изменения их окраски в зависимости от состава.
- Структура стекол в системе KPS с различным содержанием свинца, окрашенных золотом, и причина изменения их окраски в зависимости от состава и условий вторичной термообработки.
- 4. Влияние микрогетерогенной структуры стекла на окраску стекол наночастицами золота.
- 5. Взаимосвязь между составом, микроструктурой и оптическими свойствами стекол в NCS системе вблизи границы фазового разделения.
- 6. Метод направленного синтеза стекол в NCS системе, обладающих дихроизмом.

7

### Практическая значимость работы

Изученные в работе составы и микроструктура исторических стекол позволили реконструировать технологию их производства на Усть-Рудицкой фабрике М.В. Ломоносова. В работе предложен метод получения стекол с заданными оптическими свойствами, полностью воспроизводящие аналогичные свойства исторических объектов. Показана возможность использования стекол для задач реставрации, а также в художественном стеклоделии. Предложено решение по созданию сигнального стекла красного цвета взамен используемым в настоящее время селено-кадмиевым рубинам, производство которых не соответствует международным экологическим стандартам.

### Апробация работы:

Материалы работы были представлены на международных конференциях «Ломоносов» (Москва, 2017, 2018 2019 гг), XLII международной конференции «Современные керамические и композиционные материалы» (Флорида, январь 2018), IX Международной конференции «Оптика, фотоника, лазеры» (Берлин, июль 2018), V Европейской конференции по неорганической химии (Москва, июнь 2019), XV Ежегодном материаловедческом конгрессе (Париж, февраль 2018), XX Международной конференции по технологии и дизайну стекол (Венеция, 2018), а также на микросимпозиуме «Естественно-научные методы в изучении культурного наследия в рамках VII европейской конференции по рассеиванию нейтронов.

### Публикации:

Диссертантом в соавторстве по теме диссертационной работы опубликованы 4 статьи в реферируемых российских журналах, а также тезисы 13 докладов на российских и международных конференциях.

### Объем и структура работы:

Диссертация изложена на 178 страницах и содержит 67 рисунков, 32 таблицы и 287 литературных ссылок. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, включающего 5 разделов и списка литературы.

### Личный вклад автора:

В основу диссертации положены результаты исследований, выполненных автором в период 2015-2019 гг. Работа выполнена в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова на Химическом факультете и Факультете наук о материалах. Автором непосредственно выполнена большая часть синтетических и спектральных исследований. В выполнении отдельных разделов работ принимали участие студенты Химического факультета

8

МГУ Д.С. Ратников, Д.Д. Шикин, В.Д. Краснобров, у которых автор являлся руководителем курсовых и научно-исследовательских работ. Спектры EXAFS и XANES получены на источнике синхротронного излучения в НИЦ "Курчатовский институт" (А.А. Велигжанин). Микроструктура части исторических стекол изучена в НИЦ "Курчатовский институт" (Н.Н. Преснякова).

### I Литературный обзор.

### Глава 1. Стеклообразное состояние вещества

Стеклом называют аморфное твердое тело, в котором отсутствует дальний порядок и периодичность в расположении атомов [4]. По Аппену, стеклообразное состояние – это твердая разновидность аморфного состояния, постепенно переходящая при нагревании от упруготвердого (хрупкого) к упруго-вязкому (размягченному) и вязкожидкому состояниям [5].

Структурно отсутствие в стекле дальнего порядка обусловлено наличием в стеклофазе протяженного каркаса или сетки, состоящих из отдельных структурных единиц. Условно принято выражать состав стекла в виде комбинации оксидов. Оксид, участвующий в создании такого каркаса (например, SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), называют стеклообразователем. Все стекла, применяемые человечеством на протяжении большей части своей истории, были силикатными.

Стеклообразное состояние вещества это метастабильное состояние твердого тела, в котором нет выраженной кристаллической решётки, а отдельные элементы регулярной структуры наблюдаются лишь в очень малых кластерах. При температурах ниже интервала стеклования стекло термодинамически нестабильно, но кинетически устойчиво.

Стекла образуются в результате охлаждения высоковязких расплавов, в которых кинетически затруднены процессы кристаллизации. Поэтому стекло в отличие от кристаллических тел не имеет температуры плавления, а характеризуется температурным диапазоном размягчения, границами которого служат температура стеклования и температура размягчения. Обе эти величины не являются константами, а зависят от скорости охлаждения расплава. Процесс кристаллизации расплава на пути к равновесию проходит через несколько последовательных стадий, на первой из которых (1) стекло напоминает замороженную жидкость со структурой непрерывной хаотичной сетки, (2) в ней возникают флуктуации и появляются отдельные агрегаты, (3) агрегаты превращаются в зародыши, (4) зародыши формируют кристаллиты [6].

Согласно релаксационной теории стеклования [7] стекло в процессе охлаждения расплава стремится к равновесной структуре, то есть некоторой усредненной совокупности расположения атомов, которая проявляется, в частности, в кривых рентгеновского рассеяния. При быстром изменении температуры вещества переход его структуры в новое равновесное состояние происходит с определенным опозданием, обусловленным объемной вязкостью среды. Чем в большей степени фактическая структура вещества приближается к равновесной,

тем меньше времени требуется на релаксацию. Таким образом, структура стекла, полученного охлаждением расплава, уже не меняется ниже температуры стеклования.

Применение к стеклам топологической теории связей показывает, что стеклообразное состояние устойчиво в изостатичных системах, в которых число связей между атомами равно числу степеней свободы. При упрочнении сетки путем реализации дополнительного числа связей, возрастает тенденция к кристаллизации, а при уменьшении система приобретает излишнюю гибкость благодаря наличию дополнительных степеней свободы [8].

В обзоре [9] рассмотрены структурные подходы к изучению стекол, основанные на анализе фазовых диаграмм. Основываясь на изучении физических свойств и данных ЯМР, они показали, что свойства стекла (плотность, показательно преломления и др.) могут быть предсказаны как линейная комбинация вкладов тех конгруэнтно плавящихся соединений, которые наиболее близки к данному составу. Для бинарных систем рассматривается вклад двух ближайших соединений, для тройных – трех. Этот подход связывает стекла с теми кристаллическими веществами, которые существуют в системе в состоянии равновесия. Его подтверждают данные о том, что многокомпонентные оксидные расплавы имеют сильно выраженное микронеоднородное строение, обусловленное устойчивостью группировок атомов со структурой конгруэнтных соединений, присутствующих на диаграммах состояния оксидных систем [10].

Кварцевое стекло имеет разупорядоченную структуру кварца или кристобалита, образованную из кремнекислородных тетраэдров, связанных в нерегулярный трехмерный каркас. Все атомы кислорода в таком каркасе являются мостиковыми, что обуславливает высокую температуру размягчения. Введение оксидов-модификаторов M<sub>2</sub>O, MO, M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит к частичному разрушению трехмерного каркаса и появлению концевых атомов кислорода, несущих на себе отрицательный заряд. Чем больше количество модификаторов, тем сильнее разрушен каркас, тем больше основность стекла. На макроуровне это приводит к понижению вязкости, уменьшению температуры стеклования. Ионы-модификаторы занимают определенные положения в частично разрушенном кремне-кислородном каркасе. Изучение их окружения методами рентгеновской и нейтронной дифракции показало, что натрий имеет КЧ = 5, аналогично структуре некоторых силикатов, кальций оказывается в окружении семи атомов кислорода, барий – восьми, цинк и магний – в тетраэдрах [11]. Однозарядные ионы целочных металлов значительно слабее связывают фрагменты кременекислородного каркаса, чем двухзарядные катионы магния и целочно-земельных металлов, играющие в стекле роль стабилизатора. В современных моделях [12] в стеклах выделяют отдельные кластеры,

содержащие ионы модификатора, соединенного с концевыми атомами кислорода (<sup>-</sup>O-SiO–R<sup>+</sup>), и области, обогащенные SiO<sub>2</sub>, в которых кремне-кислородный каркас преимущественно сохраняется. Чем более равномерно распределены эти области в стеклофазе, тем ниже тенденция к фазовому разделению.

При избыточном количестве модификатора сетка, образуемая стеклообразователем, оказывается полностью разрушенной, что приводит к кристаллизации. Однако и в этом случае при определенных условиях возможно сохранение стеклообразного состояния, такие стекла принято называть обращенными [13].

В классических работах Дюфи и Инграма [14] вводится понятие об основности стекла как меры состояния в нем атомов кислорода. Если представить стекло как результат взаимодействия кислотного (SiO<sub>2</sub>) и основного (Na<sub>2</sub>O) оксидов, то станет понятным, что дополнительное введение основного оксида приводит к возрастанию частичного отрицательного заряда на атомах кислорода, связанных с кремнием:

 $-Si-O-Si-+O^{2-}=2Si-O^{-}.$ 

Для оценки основности атомов кислорода удобно использовать стекла с введенными в них ионами тяжелых постпереходных металлов, такие как Tl<sup>+</sup> или Pb<sup>2+</sup>. Специально вводимые в стекло в качестве маркера, они позволяют оценить оптическую основность стекла  $\Lambda$  по формуле  $\Lambda = \frac{v_f - v}{v_f - v_o}$ , где  $v_f$  – частота полосы s-p перехода в свободном ионе маркере (60700 см<sup>-1</sup> для Pb<sup>2+</sup>),  $v_o$  – частота иона O<sup>2-</sup> (в качестве стандарта выбран CaO, v 29700 см<sup>-1</sup>), а v - частота s-p перехода иона-маркера в данном стекле. На основе анализа различных оксидных стекол с маркерами каждому оксиду приписана величина основности  $\Lambda$  [15; 16] (Таблица 1).

оксид	Cs <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	CaO	$Al_2O_3$	SiO <sub>2</sub>	PbO
Λ	1.7	1.4	1.15	1.0	1.0	0.6	0.48	0.957

Таблица 1. Теоретическая оптическая основность некоторых оксидов [15; 16].

Основность оксидных стекол рассчитывается по формуле:

$$\Lambda = \mathcal{X}(AO_{a/2}) \cdot \Lambda(AO_{a/2}) + \mathcal{X}(BO_{b/2}) \cdot \Lambda(BO_{b/2}) + \dots$$

где Х – это мольные доли атомов кислорода в стекле, происходящего из данного оксида.

Оптическая основность стекла связана с поляризуемостью кислорода α<sub>0</sub>, определяемой из ширины запрещенной зоны:

$$\Lambda = 1.67 \left( 1 - \frac{1}{\alpha_0} \right).$$

Оптическая основность численно характеризует донорные свойства кислорода в стекле: чем она выше, чем более они выражены.

Оксид свинца в отличие от чисто ионных оксидов металлов первой и второй групп обладает меньшей основностью, его оптическая основность ниже, чем у оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов. Это обуславливает его двойственную роль в стеклофазе. При низких содержаниях свинец выступает в роли модификатора, занимая пустоты в частично разрушенном кремне-кислородном каркасе. Для иона свинца(+2) характерны невысокие координационные числа из-за наличия стерически активной электронной пары, создающей вокруг атома свинца большой свободный объем [17]. Точных сведений о координационном окружении свинца в силикатной матрице нет, однако обычно координационный полиэдр рассматривают как пирамиду [PbO<sub>3</sub>] или [PbO<sub>4</sub>], одну из вершин в которых занимает  $6s^2$ -пара [17].

Находящиеся в стекле ионы, молекулы и наночастицы, поглощающие и излучающие свет видимого диапазона, принято называть красителями. Их подразделяют на ионные и коллоидные. Ионные красители – это ионы переходных металлов с частично застроенной электронной оболочкой. Ионные красители не образуют в стекле собственной фазы. Концентрация красителя, вводимого для придания стеклу окраски, обычно невелика. Поэтому его рассматривают как легирующую добавку. Ионы переходного металла занимают пустоты в разупорядоченном кремне-кислородном каркасе [4]. Они практически не влияют на его структуру, так как их содержание в сотни и тысячи раз меньше, чем количество ионов целочных и щелочно-земельных металлов, выступающих в роли модификаторов. Большинство ионов 3d-металлов с радиусами 0.6 – 0.9 Å, занимают октаэдрические либо тетраэдрические пустоты [4].

Стекло представляет собой широкозонный полупроводник, состоящий из непрерывной случайной сетки атомов с некоторой определенной энтропией. Верхняя часть валентной зоны формируется 2s, 2p-орбиталями кислорода, а нижняя часть зоны проводимости – 3s, 3p, 3d-орбиталями кремния [18]. В хвостах валентной зоны оказываются 2p-орбитали атомов кислорода, увеличение количества которых приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны. Разупорядочение в стеклах проявляется на уровне локальной атомной структуры, а не вызвано случайными полями точечных дефектов. Предполагают [18], что в стеклах, как и в кристаллах, возможна полностью скоординированная («идеальная») некристаллическая структура. Реальные стекла, подобно кристаллам, содержат дефекты типа вакансий или свободных связей. Эти точечные дефекты образуются еще в расплаве, в стекле они заморожены. Концентрация дефектов в стеклах зависит от условий их получения. Ионы красителя, попадая в стекло даже в незначительном количестве, модифицируют его электронную структуру. Их d-орбитали располагаются в запрещенной зоне, причем их энергия

при движении по 3d-ряду последовательно понижается так, что в случае меди они оказываются в хвостах валентной зоны. Расчеты показывают, что связь иона красителя с концевыми атомами кислорода, хотя и во много раз слабее, чем связь Si-O в каркасе, но превосходит связывание терминальных кислородов с ионами-модификаторами [19]. Это можно трактовать с позиций возрастания ковалентности связи Э-O при переходе от щелочных и щелочно-земельных металлов к переходным элементам и далее к кремнию.

### Глава 2. Стекла в системах Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> и K<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>

В этой и следующей главах рассмотрены важнейшие стеклообразующие системы, встречающиеся в исторических составах, а также процессы фазового разделения, приводящие к изменению оптических свойств стекол.

### 2.1. Трехкомпонентная система Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>

На рис. 1. представлена диаграмма состояния исследованной части трехкомпонентной системы Na<sub>2</sub>O CaO-SiO<sub>2</sub> (в дальнейшем – NCS) по Г. Морею и Н. Боуэну, которая в высоко щелочной области ограничена соединением Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub>, а в высокоизвестковой – CaO·SiO<sub>2</sub> [20]. В рассматриваемой части системы NCS существует 10 химических соединений: три полиморфные модификации кварца, две полиморфные содификации силиката кальция (псевдоволастонит  $\alpha$ -CaO·SiO<sub>2</sub> (PWo), переходящий при 1125°C в воластонит (Wo)  $\beta$ -CaO·SiO<sub>2</sub>), два силиката натрия Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, а также тройные фазы Na<sub>2</sub>O·3CaO·6SiO<sub>2</sub> (девитрит, сокращенно 136), Na<sub>2</sub>O·2CaO·3SiO<sub>2</sub> (сокращенно 123), 2Na<sub>2</sub>O·CaO·3SiO<sub>2</sub> (сокращенно 213). Промышленные стекла помимо трех основных компонентов содержат небольшие количества оксидов магния, алюминия и калия, которые затрудняют их кристаллизацию. Также в стекле присутствует небольшое количество сульфатной серы, происходящей из сульфата натрия, добавляемого в шихту в качестве осветлителя. Область составов большинства промышленных NCS стекол в пересчете на основные компоненты представлена на рис. 1. Из него следует, что при достижении равновесия в оконных стеклах происходит выделение девитрита (136), волластонита (Wo) и псевдоволластонита (PWo). Девитрит при расстекловывании часто выделяется в виде сферолитов или в виде игольчатых кристаллов. Точка его состава на диграмме лежит вне поля его кристаллизации. Это признак инконгруэнтного плавления. При 1060°С он плавится с разложением, с выделением псевдоволластонита α-CaO·SiO<sub>2</sub> (PWo), в

поле кристаллизации которого попадает точка состава девитрита. Кристаллизация этих стекол, попадающих в фазовый треугольник Na<sub>2</sub>O·2SiO<sub>2</sub> – 136 – SiO<sub>2</sub>, заканчивается в эвтектической



Рис. 1. Фазовая диаграмма NCS системы в области составов, богатых кремнеземом [20]. точке состава 21.3% Na<sub>2</sub>O, 5.2% CaO, 73.5% SiO<sub>2</sub> с температурой плавления 725°С – самой низкой в этой системе. В ней в равновесии находятся кремнезем, девитрит, Na<sub>2</sub>O·2SiO<sub>2</sub> и расплав. При расстекловывании составов, лежащих в поле кристаллизации девитрита, по мере выделения девитрита состав жидкой фазы обогащается кремнеземом, что приводит к последующей кристаллизации тридимита (чаще выделяется метакристобалит). На конечной стадии кристаллизации образуется еще одна кристаллическая фаза – Na<sub>2</sub>O·2SiO<sub>2</sub>. Составы, лежащие в поле тридимита, при девитрификации выделяют тридимит или метакристобалит, а затем – девитрит.

В системе NCS стекла образуются в широкой области составов в части системы, богатой кремнеземом (вплоть до 40-45% масс. SiO<sub>2</sub>). В силу высокой вязкости система очень медленно приходит к равновесию, поэтому кристаллизация практически никогда не завершается. При выделении кристаллов первой фазы вязкость дополнительно возрастает, и дальнейшая кристаллизация прекращается.

### 2.2. Структура стекол

В частично разрушенной кремнекислородной сетке стекол в системах NCS и KCS присутствуют одно и двухзарядные катионы. Различные экспериментальные (нейтронная дифракция, ЯМР на <sup>29</sup>Si, рентгеновская абсорбционная спектроскопия) и расчетные методы показывают наличие в стеклах отдельных микрообластей, обогащенных кремнием и других, обогащенных катионами. Одно- и двухзарядные катионы занимают взаимозамещаемые позиции с координационным числом от 5 до 6, что облегчает их обмен. Они связаны друг с другом через концевые кислороды в кластеры. Роль однозарядного катиона заключается в разрушении каркаса, а двухзарядного – в связывании отдельных фрагментов разрушенного каркаса. Именно в этом заключается функциональная роль ионов кальция, выступающих в качестве стабилизатора, упрочняющего структуру материала [21].

Состояние кремне-кислородного каркаса удобно описывать с использованием  $Q^{n}$ номенклатуры [22], где п характеризует число мостиковых атомов кислорода. Так, в кварцевом стекле все атомы кремния мостиковые, такой кремне-кислородный тетраэдр обозначают  $Q^4$ . В силикат-ионе оба тетраэдра принадлежат к типу  $Q^3$ , то есть содержат один концевой атом кислорода (non-bridging oxygen или NBO). В цепочечных силикатах содержатся тетраэдры с двумя мостиковыми атомами кислорода  $Q^2$ . Тетраэдр [SiO<sub>4</sub>] – это отдельная структурная единица, характерно проявляющая себя в рамановском спектре [23]. В низкочастотной области (ниже 250 см<sup>-1</sup>) происходят колебания свободных атомов в твердом теле, которые приводят к увеличению числа фононов. Они создают так называемый «бозонный фон», который наиболее сильный в свинцовых стеклах. Полосы в области 250 – 700 см<sup>-1</sup> относят к деформационным колебаниям в кремне-кислородных тетраэдрах. В кварце наиболее сильный пик наблюдается при при 464 см<sup>-1</sup>. Пик валентных колебаний Si-O при 1158 см<sup>-1</sup> вследствие высокой симметрии окружения имеет низкую интенсивность.

В стеклах валентные колебания Si-O в области 850 – 1300 см<sup>-1</sup> гораздо заметнее. При введении металла каркас деполимеризуется, спектр последовательно смещается в сторону более низких частот. На основе изучения КР-спектров различных силикатов установлено, что каждому типу тетраэдров [SiO<sub>4</sub>] соответствует своя достаточно узкая область валентных колебаний [24].

С увеличением числа концевых атомов кислорода колебания становятся более свободными, а их энергия уменьшается. Ф. Коломбан предложил характеризовать степень разрушения кремне-кислородного каркаса через полимеризационный индекс I<sub>p</sub>, определяемый

как отношение интенсивностей деформационных и валентных колебаний, измеренную при 500 и 1000 см<sup>-1</sup>, соответственно [25]: I<sub>p</sub> = A<sub>500</sub>/A<sub>1000</sub>.

Этот подход он применил к анализу КР-спектров различных исторических материалов – прежде всего стекол и керамических глазурей. В сильно полимеризованных структурах чем сильнее амплитуда движения мостикового кислорода в плоскости, перпендикулярной связи О-Si-O, тем сильнее изменение поляризации связи и тем сильнее полоса деформационных колебаний. В менее полимеризованных структурах сильнее проявляются валентные колебания концевых кислородов, возрастает интенсивность валентных колебаний, поэтому I<sub>p</sub> понижается. Это позволяет составить базу данных исторических составов и использовать ее для задач атрибуции [26].

В ИК-спектрах силикатных стекол полосы при 400 - 505 и 600 см<sup>-1</sup> относят к уголковым колебаниям Si-O-Si и O-Si-O [27]. В области 770 – 820 см<sup>-1</sup> расположены симметричные валентные колебания мостиковых кислородов. В интервале 970 – 1095 см<sup>-1</sup> наблюдаются антисимметричные валентные колебания Si-O-Si. В высокочастотной области могут наблюдаются антисимметричные валентные колебания Si-O-Si. В высокочастотной области могут наблюдаются полосы, относимые к карбонатам (1460 см<sup>-1</sup>, они могут наблюдаться в спектрах непроваренного стекла), а также молекул воды и гидроксильных групп (1640 см<sup>-1</sup>). Полосы в области 2800 – 2980 см<sup>-1</sup> относят к асимметричным и симметричным валентным колебаниям находящихся в порах молекул воды, в области 3400 – 3500 см<sup>-1</sup> поглощает химически связанная вода, а при 3600 – 3950 см<sup>-1</sup> наблюдаются колебательные полосы силанольных Si(OH) групп [27].

В спектрах ЯМР стекол на ядрах <sup>29</sup>Si также удается выделить отдельные компоненты, соответствующие тетраэдрам [SiO<sub>4</sub>] с различным числом мостиковых атомов кислорода [28]. Однако никакой дополнительной информации по сравнению с колебательной спектроскопией этот метод не дает.

### 2.4. Фазовое разделение в двух – и трехкомпонентных системах

Ликвацией называют процесс распада однородного расплава при понижении температуры на две или более разные по составу несмешивающиеся фазы. Многим стеклообразующим расплавам присуща несмешиваемость в жидкой фазе, которая сохраняется и в стеклах. Движущей силой ликвации служит изменение свободной энергии при смешении. Если при смешивании двух компонентов свободная энергия понижается, то смесь останется гомогенной. Если же свободная энергия понижается при разделении смеси на два компонента, то при благоприятных кинетических факторах произойдет расслоение. Ликвацию при температуре ликвидуса и выше называют стабильной, а при более низких температурах – метастабильной [29].

Существует два механизма, по которым может осуществляться фазовое разделение (ликвация) [29]. Первый из них («нуклеация и рост») реализуется в том случае, когда для разделения фаз необходимо преодолеть энергетический барьер. В этом механизме сначала происходит образование зародыша новой фазы, а затем – его рост. Различают гомогенное и гетерогенное зародышеобразование. При гомогенном зародышеобразовании движущей силой образования новой фазы выступает пересыщение расплава. Пересыщенный раствор характеризуется повышенной свободной энергии, которая уменьшается при выделении новой фазы. Другим механизмом образования новой фазы является «спинодальный распад». Он реализуется в отстутсиве энергетического барьера разделения фаз. Спинодальный распад реализуется как постепенное изменение состава обеих фаз, до тех пор пока не будет достигнута граница несмешиваемости. Механизмы нуклеации и роста и спинодального расслоения, хотя и определяются диффузией, но приводят к совершенно разной микроструктуре стекла. Нуклеация и рост сходны с кристаллизацией, и поэтому формирующаяся структура стекла имеет некоторые общие черты со структурой кристаллов. Рост происходит на отдельном изолированном зародыше, а область образования второй фазы четко определена. Поскольку вторая фаза представляет собой жидкость, а поверхностная энергия минимальна для сфер, фаза представляет собой совокупность изолированных сферических частиц вторая равновесного состава, равномерно распределенных в матрице другого равновесного состава. Характер роста таков, что сферы по составу будут соответствовать фазе с меньшей объемной долей, т.е. фазе, которая сильнее отличается по составу от расплава в целом. Поскольку нуклеация происходит беспорядочно по объему расплава, вторая фаза так же распределится случайным образом. Отдельные сферы могут сливаться, однако объединение сфер, относящихся к меньшей по объему фазе, происходит достаточно редко. В отличие от кристаллизации, происходящей при постоянной температуре, образование капель второй фазы зависит от температуры.

При спинодальном распаде морфология сильно отличается от той, что возникает в случае нуклеации и роста. Обе фазы постепенно и непрерывно изменяются по составу, пока не достигнут состава равновесных жидкостей. Граница раздела вначале диффузная, но со временем становится более выраженной. Вторая фаза равномерно распределяется по всему объему и характеризуется определенным размером [4; 29].

О способности стекол к ликвации можно судить по строению линии ликвидуса на фазовой диаграмме системы. В случае стабильнйо ликвации на диаграмме имеется купол, а при метастабильной на кривой ликвидуса наблюдается S-образный перегиб. Он говорит о том, что смеси, состав которых лежит в области перегиба, будут обладать склонностью к ликвации [29]. Так в системе Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> метастабильная ликвация происходит при мольном содержании Na<sub>2</sub>O 5-15 %мольн. и температуре до  $850^{0}$ C (рис. 2, синяя линия) [30]. Так же известно, что в присутствии оксида железа(III) эта метастабильная область меняется.

Фазовое разделение в системе CaO-SiO<sub>2</sub> наблюдается в составах, богатых кремнеземом вплоть до 40 % мольн. CaO. В равновесных условиях область существования двух жидкостей ограничена куполом с максимальной температурой выше 2000°С и температуре до 1895°С [31].

Вблизи границы купола ликвации образуются стекла с микроликвационной структурой, в которых присутствуют микровключения второй фазы. Длительная термическая обработка таких опаловых стекол не приводит к укрупнению капель.



Рис. 2. Фазовая диаграмма системы Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> в стабильной и метастабильной области. Внутри купола ликвации наблюдается макрорасслоение по механизму спинодального распада. Авторы [31] делают попытку структурно осмыслить различие микро- (зародыши и рост) и макро- (спинодальный распад) ликвации. Микроликвационные явления наблюдаются в области составов, не так богатых кремнеземом, когда кремнекислородные тетраэдры в расплаве образуют замкнутые структуры. Такие микрообласти напоминают коллоидные частицы. В

областях, богатых крмнеземом, легко возникает каркас из кремнекислородных тетраэдров, образующих единую пространственную сетку.

В NCS системе стабильная ликвация наблюдается в узкой области составов вблизи линии CaO-SiO<sub>2</sub>. Метастабильная область ликвации значительно шире – она охватывает часть треугольника составов в области, примыкающей к SiO<sub>2</sub>.

Критическая температура расслоения  $T_c$ , которая представляет собой множество критических температур на конодах, выходящих из фигуративной точки состава чистого кремнезема, меняется вдоль линии, показанной на рисунке. Каждый отдельно взятый состав характеризуется верхней температурой несмешиваемости  $T_m$ , которая не может превышать  $T_c$ . Область расслаивания в этой системе можно представить в виде двух пересекающихся поверхностей («куполов ликвации»), которые попадают в стабильную область лишь при малом содержании Na<sub>2</sub>O. В работе [32] показано, что вершина купола ликвации всегда отвечает составу, содержащему 90% мол SiO<sub>2</sub> и 10% мол смеси  $xNa_2SiO_3 + (1-x)CaSiO_3$ . На треугольнике составов NCS системы множество температур  $T_c$  проецируется в виде прямой, параллельной одной из сторон. Можно показать, что все коноды, исходящие из вершины SiO<sub>2</sub>, представляют собой квазибинарные разрезы, причем температура  $T_m$  обратно зависит от состава при постоянном содержании SiO<sub>2</sub> в стекле (рис. 3а). Это предполагает квадратичную зависимость состава от температуры: ( $x_m - x$ )<sup>2</sup> ~ T –  $T_m$ 

Именно в этом случае максимальная температура фазового разделения для серии таких составов T<sub>max</sub> пропорциональна производной:

 $T_m \sim ((x_m - x)^2)' = -2x_m + 2x$ , то есть  $T_m$  линейно зависит от  $x_m$ .

В области составов, наиболее богатых SiO<sub>2</sub>, ликвация происходит через спинодальный распад. При этом исходный метастабильный твердый раствор при небольшой флуктуации состава распадается на две жидкости (рис. 4.). В области, более обедненной кремнеземом, расслаивание происходит через образование зародышей. Движущей силой ликвации в обоих случаях является стремление системы выделить наиболее устойчивую фазу (SiO<sub>2</sub>). Поэтому для фазового разделения в области вблизи чистого SiO<sub>2</sub> на NCS системе, не требуется преодолевать энергетический барьер. В области с меньшим содержанием SiO<sub>2</sub> любые флуктуации состава приводят к повышению свободной энергии. Энергетический барьер удается преодолеть через образование зародышей новой фазы. В данной области стекло представляет собой непрерывную фазу, в которой распределены капли второй фазы. Состав выделяющихся капель второй фазы зависит от температуры. Это отличает ликвацию от кристаллизации, при которой температура не влияет на состав образующихся кристаллов. При ликвации в метастабильной

области состав капель меняется до тех пор, пока не станет соответствовать составу той кристаллической фазы, которая должна выделяться при первичной кристаллизации. Это приведет к образованию кристаллов. С этой точки зрения ликвацию можно рассматривать как первую ступень кристаллизации.



Рис. 3. (а) Зависимость температуры T<sub>m</sub> от состава для стекол с различным мольным содержанием SiO<sub>2</sub>, (б) Зависимость времени начала фазового разделения от температуры для стекла N<sub>10</sub>C<sub>10</sub>S<sub>80</sub> [32].

Кинетическая зависимость скорости фазового разделения для состава  $N_{10}C_{10}S_{80}$  от температуры и времени вторичной термообработки представлена на рис. Зб. На нем белыми кружками обозначены образцы, в которых не наблюдается помутнение, а черными – утратившие прозрачность. Кривая построена на точках, соответствующих времени начала помутнения. Сверху она ограничена температурой  $T_m$ , соответствующей на фазовой диаграмме пересечению фигуративной точки заданного состава с куполом ликвации, а снизу – высокой вязкостью стекла ниже температуры стеклования.



Рис. 4. Квазибинарный разрез системы SiO<sub>2</sub> – 1Na<sub>2</sub>O + 1 CaO (а) и направление конод в метастабильной области несмешиваемости (б). Цифры у точек – Т<sub>g</sub> стекол, сплошная линия – граница области несмешиваемости [29, с изменениями; 32].

Проведенное М.А. Порай-Кошицем исследование влияния тепловой выдержки на структуру двухфазного стекла  $N_{14}S_{18}$  в интервале температур 550 - 800°С показало, что с ростом времени термообработки светорассеяние стекла, определяемое по его мутности увеличивается [33]. Это связано с увеличением размеров капель второй фазы. Капли новой фазы представляют собой сферы с радиусом от 11.5 нм при 570°С до 73 нм при 720°С. При температурах, близких к  $T_m$ , наряду с крупными каплями появляются мелкие капельки радиусом менее 10 нм, причем они сохряняются и в образцах, нагретых до более высоких температур и закаленных. В то же время степень опалесценции уменьшается и доходит до нуля. Это говорит о том, что рассеяние света происходит на более крупных каплях.

О склонности системы к фазовому разделению можно судить по относительной полуширине узких полос f-f переходов при введении в стекло элемента, выступающего в качестве маркера [34].

### Глава 3. Стекла в системах PbO-SiO<sub>2</sub> и K<sub>2</sub>O-PbO-SiO<sub>2</sub>

В отличие от большинства других двухзарядных катионов, свинец способен играть двоякую роль в стеклофазе. С одной стороны, будучи более электроположительным, чем

кремний, он, подобно ионам щелочно-земельных металлов (ионные радиусы  $Sr^{2+}$  1.32 Å,  $Pb^{2+}$  1.33 Å [35]) разрывает кремне-кислородный каркас, выступая в роли модификатора. Однако, благодаря наличию стереоактивной неподеленной электронной пары для свинца в отличие от ЩЗМ характерны более низкие координационные числа – 3 или 4. Известно [17], что стереоактивность электронной пары на свинце проявляется именно в соединениях с сильными основаниями, которыми и выступают силикат-анионы. Связь Pb-O, в целом, гораздо ковалентнее связей кислорода с ЩЗМ [17], что способствует конденсации пирамид [PbO<sub>x</sub>] (x = 3 – 4) с образованием цепей и каркасов. Слои из конденсированных тетраэдров [PbO4] присутствуют в обоих полиморфных модификациях оксида PbO. Тенденция к образованию собственного свинец-кислородного каркаса позволяет ввести оксид свинца в число стеклообразователей, расширив классическую трактовку этого понятия, введенного Захариесоном (чистый PbO сам по себе стекол не образует).

### 3.1. Система PbO-SiO<sub>2</sub> и свойства стекол в этой системе

В работах С. Кохара [36] система PbO-SiO<sub>2</sub> (далее PS) трактуется как состоящая из двух стеклообразователей. Она рассматривается в широком диапазоне составов с позиций постепенного возникновения свинец-кислородного каркаса по мере разрушения кремнекислородного. Стекла в этой системе устойчивы в широкой области составов вплоть до 90% мол PbO, хотя эта граница широка (74 – 96% PbO мол) и определяется режимом охлаждения расплава [37]. Смена одного каркаса другим по данным [36] происходит в области, лежащей вблизи эквимолярного содержания компонентов. Высокосвинцовая область характеризуется наличием большого свободного объема, то есть пустот. С увеличением доли PbO в двойной системе молярный объем сначала остается постоянным (<10% мол PbO, (23.8 - 24.3)·10<sup>-6</sup> м<sup>3</sup>/моль), затем уменьшается, достигая минимального значения (60% мол PbO, 23.84·10<sup>-6</sup> м<sup>3</sup>/моль) и резко возрастает вплоть до 27.3·10<sup>-6</sup> м<sup>3</sup>/моль [38]. Находимая из фотоэлектронных спектров энергия связывания Pb 4f7/2 также резко уменьшается с 139.0 до 138.1 эВ при возрастании мольной доли PbO до 50%, а затем остается постоянной [39]. Коэффициент диффузии ионов свинца из стеклофазы в 0.1М HNO<sub>3</sub>, измеренный при 40°С, остается постоянным при содержании PbO менее 30%, затем скачкообразно возрастает в диапазоне составов 30 - 55% и вновь остается постоянным при дальнейшем увеличении количества свинца [40].

Исследования стекол в системе PS методом ЯМР [41] доказали наличие в них пирамид [PbO<sub>4</sub>] при содержании PbO > 50 мол%. Методом рентгеновской дифракции при помощи расчетов методом Монте-Карло выявлено [42], что в формировании стеклофазы помимо

кремнекислородных тетраэдров участвуют полиэдры [PbO<sub>x</sub>], в которых число атомов кислорода достигает даже 5, но все же преимущественно равно 4. При этом полиэдры [PbO<sub>x</sub>] распределены в стеклофазе неравномерно, если мольная доля оксида свинца меньше 35%. Для составов с > 65% мол PbO характерно неоднородное распределение кремнекислородных тетраэдров наряду с образованием в структуре колоссальных по объему пустот.

В 2005 г выдвинута модель [40], согласно которой структурными элементами стекол  $xPbO\cdot(1-x)SiO_2$  в низкосвинцовой области (x < 0.35) выступают объединенные общей стороной сдвоенные пирамиды [PbO<sub>3</sub>], в области средних концентраций (0.35 < x < 0.5) они образуют протяженные олигомеры, а в высокосвинцовой области – единый каркас, в пустотах которого расположены отдельные орто-силикат и дисиликат-ионы. Она структурно никак не подтверждена.

В системе PS [43] обнаружено по крайней мере девять тройных соединений. Только три из них (PbSiO<sub>3</sub>, Pb<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> и Pb<sub>4</sub>SiO<sub>6</sub>) могут находиться в равновесии с расплавом. Наиболее известен метасиликат PbSiO<sub>3</sub>, природный минерал аламозит. Он устойчив только при повышенной температуре и разлагается в интервале 510-540°C. Так, Pb<sub>5</sub>SiO<sub>7</sub> существует в узком температурном интервале 702 - 733°C [44], Pb<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> по разным данным разлагается при 585°C или 710°C [45], Pb<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub> – при 700°C [45], Pb<sub>11</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>17</sub> - при 728°C [44], в то время как вещества состава Pb<sub>4</sub>SiO<sub>6</sub> в этом исследовании не обнаружено (рис. 5).



Рис. 5. Фазовая диаграмма системы PbO-SiO<sub>2</sub> [47 с изменениями].

В высококремнезёмистой области PS системы расплав находится в равновесии с различными полиморфными модификациями диоксида кремния. Авторы [46] утверждают, что рассматриваемая система в области, обогащенной SiO<sub>2</sub>, демонстрирует поведение, схожее с системой BaO-SiO<sub>2</sub>. Результаты компьютерной оптимизации термодинамических параметров позволили [45] предсказать существование купола расслаивания в области 84 – 94% мол SiO<sub>2</sub> выше изотермы 1625°C с вершиной при температуре примерно 1950°C. В другом исследовании [48] показано, что область расслаивания расплава должна быть существенно меньше, а в работе [49] приводятся сведения о том, что ликвация в высококремнезёмистой области вообще не должна наблюдаться. Никаких экспериментальных сведений о получении двухфазных стекол в этой части диаграммы нет.

Вопрос о фазовом разделении в высокосвинцовой области в литературе обсуждают с позиций микронеоднородностей. В расплаве ионы свинца распределены не статистически, а образуя области размером 5 – 7 Å [50]. Эффективным методом исследования микронеоднородного строения стекла является РМБР-спектроскопия (спектроскопия релеевского и Мандельштам-Бриллюэновского рассеяния). Центральный пик в спектрах рассеянного света, расположенный на частоте падающего света, называют релеевским рассеянием. Рассеяние на гиперзвуковых волнах, называемое рассеянием Мандельштама-Бриллюэна приводит к возникновению дублета со сдвигом  $\Delta v$ , определяемым из соотношения  $\frac{\Delta v}{v} = 2n \frac{v}{c} \sin \frac{\theta}{2}$ , где v - частота падающего света, n - показатель преломления на длине волны падающего света,  $\vartheta$  - угол рассеяния, V - скорость распространения продольной гиперзвуковой волны, c - скорость

света в вакууме [51].

Отношение интегральной интенсивности центральной линии (*I<sub>C</sub>*) к интегральной интенсивности компонент Мандельштама – Бриллюэна (*I<sub>BM</sub>*), введено Ландау и Плачеком:

$$R_{LP} = \frac{I_C}{2I_{BM}} = \frac{C_p - C_V}{C_V},$$

где  $C_p$  и  $C_V$  - удельные теплоемкости при постоянном давлении и постоянном объеме соответственно. Это отношение используют для характеристики микроупорядоченности стекол. В стекле с микрооднородной структурой доля микронеоднородностей мала, поэтому релеевское рассеяние также незначительно, преобладает рассеяние Мандельштама-Бриллюэна, поэтому  $R_{LP}$  имеет низкие значения. При появлении в стекле кластеров даже нанометрового размера, происходит усиление релеевского рассеяния, и отношение Ландау-Плачека растет.

Изучение стекол в системе PS методом PMБP-спектроскопии показало, что  $R_{LP}$  с ростом количества свинца в стекле сначала возрастает, достигая максимума примерно примерно при 30% мол содержания PbO, а затем резко понижается. Область составов с высоким значением  $R_{LP}$  (45 - 75 % масс PbO) соответствует области вблизи точки эвтектики, где в равновесии с расплавом находится аламозит (рис. 6) [50]. Рост релеевского рассеяния указывает на возникновение в системе микрогетерогенных областей, которые, по-видимому, служат



Рис. 6. Зависимость отношения Ландау-Плачека от мольной доли PbO в бинарной системе PbO-SiO<sub>2</sub> [50].

зародышами новой кристаллической фазы. Экспериментальным подтверждением этому служит микроструктура высокосвинцового **PS-стекла**, В которой присутствуют отдельные капли второй стеклофазы размером 30 – 60 нм. Фазовое разделение облегчается тем, что свинец влияет на поверхностное натяжение силикатного расплава значительно слабее, чем кремний, поэтому в виде капель представлена та стеклофаза, которая обогащена кремнеземом [52, 53].

Некоторые данные о структурных изменениях, происходящих в системе PbO-SiO<sub>2</sub> с увеличением содержания свинца можно получить из анализа

кристаллических структур двойных силикатов.

В структуре аламозита PbSiO<sub>3</sub> [54] присутствуют зигзагообразные цепи из конденсированных вершинами кремнекислородных тетраэдров, уложенные в слои. С некоторыми из концевых атомов кислорода силикатных групп атомы свинца образуют группировки [PbO<sub>3</sub>] и [PbO<sub>4</sub>], с расстояниями Pb-O 2.26 – 2.55 Å, образующие закрученные цепи в направлении, перпендикулярном плоскости слоев. Они могут быть дополнены до искаженно-октаэдрической геометрии атомами кислорода, находящимися от свинца на расстоянии 2.86 – 3.23 Å. В целом, цепи и слои формируют единый трехмерный карскас. В высокотемпературной гексагональной модификации PbSiO<sub>3</sub> анионы представляют собой трисиликаты Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>8-</sup>, что свидетельствует о разрушении полимерных силикатных группировок с ростом температуры.

Аналогичное окружение свинца наблюдается и в близком аламозиту по составу минерале хиттшеите  $Pb_{21}[Si_7O_{22}]_2[Si_4O_{13}]$  [55], содержащем тетра- и гептасиликат-анионы. Атомы свинца имеют три ближайших атома кислорода, расположенные на расстоянии меньше 2.6 Å и несколько атомов кислорода, дополняющие их координационную сферу до шести или

выше. Сравнение этих структур показывает, что степень олигомеризации входящих в их состав силикатных анионов сильно зависит от температурной области существования фазы. В то же время структурная роль свинца в низкосвинцовых составах практически не зависит от этого.

По мере увеличения атомной доли свинца в этой системе происходит последовательное разрушение кремне-кислородного каркаса, аналогичное действию температурного фактора.

Хотя стекла по строению всегда отличаются от кристаллических фаз близкого состава, структурные данные однозначно свидетельствуют о формировании свинец-кислородного каркаса по мере разрушения кремнекислородного и об последовательном уменьшении координационного числа свинца в системе xPbO-(1–x) SiO<sub>2</sub> по мере увеличения x. Авторы [56], проводившие сравнение стекол и кристаллических веществ в этой системе, утверждают, что цепи из пирамид [PbOx] однозначно содержатся как в кристаллах, так и в стеклах близкого им состава PbO-nSiO<sub>2</sub> (n = 1, 2). Это подтверждают исследования стекол рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией, EXAFS и XANES [41]. Расчеты методом молекулярной динамики [57] показали, что в широком диапазоне составов устойчивым является квадратнопирамидальное окружения свинца [PbO<sub>4</sub>]. В высокосвинцовых стеклах важную роль начинает играть электронное взаимодействие между соседними атомами свинца, соединенными кислородным мостиком. Связи Pb-O в силу слабой силы поля и большого радиуса катиона характеризуются низкой энергией, они легко разрушаются, что объясняет понижение температур стеклования с увеличением доли свинца в стекле [58].

### **3.2.** Система K<sub>2</sub>O-PbO-SiO<sub>2</sub>

В системе KPS авторы [59] обнаружили пять тройных соединений:  $K_2O\cdot 2PbO\cdot 2SiO_2$  (фаза 122, дисиликат  $K_2Pb_2[Si_2O_7]$ ),  $K_2O\cdot 4PbO\cdot 8SiO_2$  (фаза 148,  $K_2Pb_4Si_8O_{21}$ ),  $K_2O\cdot PbO\cdot 4SiO_2$  (фаза 114),  $2K_2O\cdot PbO\cdot 3SiO_2$  (фаза 213) и фазу неизвестного состава (рис. 7). Первые три плавятся конгруэнтно при 918°C, 779°C и 757°C, соответственно. Силикат 122 получен в виде гексагональных пластинчатых кристаллов, устойчивых в отсутствие влаги, но превращающихся на влажном воздухе в карбонаты. Фаза 148 образует крупные волокнистые асбестовидные кристаллы, достигающие 1 мм в длину. Она устойчива на воздухе. Кристаллы 114 имеют форму прямоугольных пластинок, они также устойчивы при хранении. Силикат 213 плавится инконгруэнтно при 735°C, распадаясь на 122 и расплав.



Рис. 7. Фазовая диаграмма тройной системы K<sub>2</sub>O-PbO-SiO<sub>2</sub> [59].

Поле, ограниченное точками 678 на фазовой диаграмме, стало предметом специального исследования [60]. На основании данных ИК-спектров изученных составов, в работе сделана попытка доказать, что это поле является областью первичной кристаллизации силиката PbO·2SiO<sub>2</sub>. Однако, такого силиката не обнаружено в бинарной системе. Фигуративная точка, отвечающая неизвестному силикату, должна находиться не на линии PbO-SiO<sub>2</sub>, а на квазибинарном разрезе, соединяющем состав 148 и SiO<sub>2</sub>. Инконгруэнтное плавление этой фазы протекает с выделением кремнезема и приводит к обогащению расплава калием и свинцом.

В структуре фазы 148 [61] присутствуют параллельные друг другу бесконечные колонки из соединенных общими вершинами кремнекислородных тетраэдров [Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>]. Они связаны друг с другом в трехмерный каркас атомами свинца. Часть атомов свинца играет иную структурную роль. Они соединены мостиковыми кислородами в шестиядерные оксо-группировки, причем в каждой группировке четыре позиции свинца статистически занимает калий. Все атомы свинца находятся в окружении пяти ближайших атомов кислорода, образующих квадратные пирамиды [PbO<sub>5</sub>]. В пирамидах, формирующих каркас, расстояния Pb-O составляют 2.23 Å (основание пирамиды) и 2.23 Å (ее вершина). Таким образом, эти пирамиды оказываются сжатыми за счет

стерически активной электронной пары, направленной наружу. В пирамидах [PbO<sub>5</sub>], составляющих группировки [Pb<sub>2</sub>O(Pb,K)<sub>4</sub>O<sub>24</sub>], расстояния Pb-O практически равны и составляют 2.49 – 2.52 Å (рис. 8).



Рис. 8. Кристаллическая структура  $K_2Pb_4Si_8O_{21}$  и фрагмент структуры [61]. Калий, занимая место свинца в пирамидах, оказывается смещенным относительно позиции свинца так, что расстояния K-O в основании пирамиды становятся 2.74 Å, а в вершине 3.11 Å. Группировки [Pb<sub>2</sub>OPb<sub>4</sub>O<sub>24</sub>], в которых калий отсутствует, представляют собой правильные октаэдры, в то время как замена атомов свинца на калий приводит к сжатию октаэдра [Pb<sub>2</sub>OK<sub>4</sub>O<sub>24</sub>] по оси четвертого порядка, за счет выступающих наружу неподеленных электронных пар свинца. Анализ кристаллической структуры демонстрирует многообразие способов размещения свинца и калия в стеклофазе в области составов, где свинец выступает в роли модификатора.

Структура K<sub>2</sub>Pb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> содержит дисиликатные группы, связанные друг с другом в слои атомами свинца. Атомы калия занимают пространство между слоями. Атомы свинца расположены в вершинах пирамид [PbO<sub>3</sub>], все атомы кислорода в которых мостиковые и связывают дисиликатные группы в слой. Расстояния Pb-O равны 2.14 Å. Известен германиевый аналог этого силиката, который ему изоструктурен [62].

Сравнение этой структуры с аламозитом PbSiO<sub>3</sub>, в котором свинец и кремний присутствуют в равном мольном отношении, показывает роль калия в разрушении кремнийкислородного каркаса. Более эффективно разрушая этот каркас и не препятствуя конденсации свинец-кислородных группировок, ионы калия заполняют пустоты в стеклофазе, что приводит к уменьшению молярного объема по сравнению с двойной системой PS. Так, для стекла состава 0.586K<sub>2</sub>O·0.117PbO·0.8244SiO<sub>2</sub> с мольным отношением SiO<sub>2</sub>/PbO = 7, рассчитанный исходя из плотности (3.063 г/см<sup>3</sup> [60])  $V_m = 26.77 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ /моль, а для стекла  $0.125 \text{PbO} \cdot 0.875 \text{SiO}_2$  с таким же мольным отношением оксидов, он составляет  $27.25 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ /моль [38].

Поля кварца, кристобалита и тридимита существуют при одной и той же температуре, но при разном составе. Точки 1, 4, 5, 6, 12, 13, 14 – это тройные эвтектики. В области составов, начиная примерно с 40% PbO по массе из расплава кристаллизуются двойные силикаты свинца и калия, расплав при этом обогащается кремнеземом. Анализ отложений на внутренней облицовке ванных печей для варки хрустального стекла [63] показал наличие в них кристаллов кристобалита, тридимита и двойного силиката K<sub>2</sub>Pb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

### 3.4. Свойства и структура стекол в системе K<sub>2</sub>O-PbO-SiO<sub>2</sub>

Стекла в KPS-системе существуют в широкой области. Наиболее устойчивы составы, богатые кремнеземом, однако при низком содержании свинца такие стекла оказываются неустойчивыми к гидролизу. Высокосвинцовые составы при нагревании имеют тенденцию к кристаллизации.

Структурная модель тройной системы KPS до настоящего времени не разработана. Специальных исследований на эту тему не проводилось.

Плотности стекол и коэффициент преломления  $n_D$  последовательно возрастают с увеличением в стекле содержания калия и свинца [64]. Для серии стекол состава 100SiO<sub>2</sub>·20K<sub>2</sub>O·xPbO при последовательном росте х от 5 до 40, плотность стекла возрастает от 2.616 до 3.942 г/см<sup>3</sup>, для стекол состава 100SiO<sub>2</sub>·40K<sub>2</sub>O·xPbO при аналогичном изменении х плотность изменяется от 2.681 до 3.728 г/см<sup>3</sup> [65].

Характер изменения вязкости в области высокосвинцовых и низкосвинцовых составах [66; 67] косвенно свидетельствует о тех структурных изменениях, которые происходят в системе при переходе от низкосвинцовых составов к высокосвинцовым.

Это подтверждают и данные РМБР-спектроскопии. Отношение Ландау-Плачека [68] при последовательной замене кремнезема на оксид калия в стеклах состава  $xK_2O\cdot24PbO\cdot(100 - x)SiO_2$  сначала уменьшается, достигая минимума при x = 24%, а затем вновь возрастает. Минимум соответствует стеклу со следующим массовым отношением оксидов: 17.9%  $K_2O$ , 45.1% PbO, 37.0% SiO<sub>2</sub>, для которого можно предположить наибольшее структурное упорядочение. Дальнейшее замещение кремнезема на оксид калия приводит к росту структурной неоднородности в стеклофазе. В бинарной системе  $xK_2O\cdot(100 - x)SiO_2$  структурное разупорядочение наблюдается в области с низким содержанием оксида калия [69], что объясняется высокой устойчивостью кварца. При последовательном введении оксида калия происходит постепенное упорядочение структуры стекла без видимых изменений вплоть до

достижения предела устойчивости стекол в этой системе. При введении в систему K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> оксида свинца R<sub>LP</sub> возрастает, что говорит о увеличении микрогетерогенности (рис. 9) [69].

Большое поглощение свинцовых стекол в ИК-диапазоне затрудняет регистрацию спектров их пропускания. Для этого требуется приготовление образцов, толщина которых была бы сопоставима с длиной волны ИК-источника. Хорошо разрешенный спектр не удается получить даже при толщине образца 300 мкм.



Рис. 9. Зависимость отношения Ландау-Плачека от мольной доли оксида свинца в стеклах состава 12.1K<sub>2</sub>O·87.9SiO<sub>2</sub> (линия 1), 10.3K<sub>2</sub>O·89.7 SiO<sub>2</sub> (линия 2) и 8.4K<sub>2</sub>O·91.4SiO<sub>2</sub> (линия 3) [69].

Показатель преломления n, определяемый как отношение скорости света в вакууме относительно скорости распространения света в среде, связан с диэлектрической проницаемостью среды 3 отношением  $n = \sqrt{\mu \varepsilon}$ , где μ – магнитная проницаемость среды, в области оптических частот равная 1. В общем случае, что особенно важно в поглощающих средах, є является комплексной величиной:  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ , мнимая часть которой всегда положительна и определяет диссипацию энергии электромагнитной волны, распространяющейся вдоль Связь є с комплексным коэффициентом тела. преломления *n*\* и коэффициентом поглощения к среды выражается формулой:  $n^* = \sqrt{\varepsilon} = n + i\kappa (n - \omega)$ действительная часть коэффициента отражения, а к -

его мнимая часть), где первый член описывает преломление света, а второй – поглощение:

$$n = \sqrt{\frac{\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}}{2}}, \qquad \kappa = \frac{\varepsilon_2}{2n}$$

Используя формулы Крамерса-Кронига, устанавливающие соотношение между реальной и мнимой частью комплексной функции, получены уравнения, связывающие n и к с рефракцией R и углом  $\theta$ :

$$|R| = \frac{|1-n^{*}|}{|1+n^{*}|};$$

$$n = \frac{1-R}{1+R-2\sqrt{R}\cos\theta};$$

$$\kappa = \frac{2\sqrt{R}\sin\theta}{1+R-2\sqrt{R}\cos\theta};$$

$$Q(\nu) = \int_0^\infty \frac{ln\sqrt{R(\nu)} - ln\sqrt{R(\nu_0)}}{\nu^2 - \nu_0^2} d\nu_0$$

Используя их, из ИК-спектров отражения стекол (2-9)K<sub>2</sub>O·(22-53)PbO·(44-69)SiO<sub>2</sub> была выделена зависимость от частоты компонента k, отвечающего за поглощение [70]. Это позволило провести более точное отнесение полос.

Частота колебаний Si-O-Si при 470 – 485 см<sup>-1</sup> не зависит от количества свинца в стекле, но их интенсивность убывает с ростом содержания свинца. Колебания при 135 см<sup>-1</sup> активны и в ИК и в КР-спектрах. Их относят к валентным колебаниям связи Pb-O [71; 72]. Интенсивность этих колебаний меняется нелинейно в зависимости от содержания свинца в стекле. Сначала она возрастает вплоть до 45% мол PbO, а затем понижается. В высокосвинцовых составах, содержащих более 53% мол PbO на фоне убывания этой полосы появляется другая, при 165см<sup>-1</sup>. Все это свидетельствует о структурной перестройке в стеклофазе. В область валентных колебаний Si-O в силикатных стеклах присутствие свинца не вносит значительных изменений. Это связано с тем, что свинец при его низком содержании в стекле можно рассматривать как модификатор.

Рамановская спектроскопия более удобна для анализа стекол по сравнению с ИКспектроскопией из-за меньшей ширины линий и лучшего их разрешения. Как и в ИК спектрах, здесь можно выделять три группы пиков: (1) в области ниже 800 см<sup>-1</sup>, где наряду с колебаниями кремне-кислородного каркаса проявляются колебания свинец-кислород, (2) область 800 – 1200 см<sup>-1</sup>, в которой имеют место колебания кремний-кислород, (3) коротковолновая область, в которой проявляются колебания силанольных групп, воды.

### Глава 4. Окраска стекол

### 4.1. Окраска стекол в отсутствие красителей

Поглощение силикатными стеклами электромагнитного излучения в видимой, ближней ИК и ближней УФ-областях (200 – 10000 нм или 50000 – 1000 см<sup>-1</sup>) в отсутствие специально вводимых красителей представляет собой сумму пяти слагаемых [73]:

 $A = A_L + A(Fe^{3+}) \cdot c(Fe^{3+}) + A(Fe^{2+}) \cdot c(Fe^{2+}) + A(OH^{-}) \cdot c(OH^{-}) + A_N,$  где (1)

А – суммарный коэффициент поглощения стекла,

A<sub>L</sub> – зонные переходы, определяющие фундаментальный край поглощения,

 $A(Fe^{3+})$  – поглощение примесными ионами  $Fe^{3+}$ ,

 $A(Fe^{2^+})$  - поглощение примесными ионами  $Fe^{2^+}$ ,

A(OH<sup>-</sup>)- поглощение гидроксид-ионами OH<sup>-</sup>,

А<sub>N</sub> - колебания кремне-кислородного каркаса,

с – концентрация.

В области высоких энергий поглощение света характеризуется краем фундаментального поглощения, зависимость которого от энергии описывается экспонентой. В зонной теории для аморфных полупроводников понятия о краях энергетчиеских зон теряет смысл, рассмотрение ведется на языке функции состояния плотности, зависимость которой от энергии имеет сложный вид. Наличие дефектов и примесей приводит к модифицированию функции плотности состояний и к изменению энергии краев поглощения. Возникающая при этом энергетическая разность, обусловленная электронными переходами между локализованными состояниями хвостов валентной зоны и зоны проводимости, называется энергией Урбаха. Она представляет собой меру дефектности полупроводника и определяется протяженностью экспоненциальных хвостов плотности локализованных состояний (главным образом, хвоста валентной зоны) внутрь щели подвижности (E<sub>g</sub>). В отличие от кристаллических полупроводников для стекол энергия Урбаха не зависит от температуры, что выражается модифицированным правилом Урбаха:

$$A_L(N) = exp \frac{N - N_0}{\Delta_e},\tag{2}$$

где  $N_o$  – положение фундаментального края поглощения при A = 1 см<sup>-1</sup>,  $\Delta_e$  – интервал, за который A увеличивается в е (e = 2.718) раз.

Перекрывание хвостов локализованных состояний двух зон в стеклах не происходит. Энергию, отделяющую локализованные состояния от нелокализованных, называют краем

подвижности. В кварцевом стекле он расположен вблизи края валентной зоны, который сформирован несвязывающими 2p-орбиталями неподеленных пар атомов кислорода. Нижняя часть зоны проводимости образована из 3s-орбиталей кислорода и 4s-орбиталей кремния [18].

При введении в кварцевое стекло оксида натрия образующиеся концевые атомы кислорода с расположенными на несвязывающих 2p-орбиталях электронными парами, формируют более глубокий донорный уровень, находящийся на 2.4 эВ выше края валентной зоны. Именно он ответственен за сдвиг края поглощения в сторону меньших энергий. При этом узкая линия поглощения, характерная для кварцевого стекла, значительно уширяется, что некоторые авторы связывают с экситонными переходами [74].

Микропримеси в стекле влияют на положение урбаховского края, так как изменяют зонную структуру материала [73].

В отсутствие поглощения, вызванного содержанием примесного железа, чистое натрийсиликатное стекло состава Na<sub>2</sub>O·2SiO<sub>2</sub> поглощает свет с длиной волны менее 213 нм. В многокомпонентных силикатных стеклах эта граница всегда лежит в области 200 нм [73]. В модели Л. Глебова эта полоса обусловлена собственными анизотропными центрами люминесценции (L-центрами), поглощение которых формирует край фундаментального поглощения силикатных стекол, где создаются локализованные элементарные возбуждения [75]. Процессы делокализации, вызванные фононами или туннельными переходами, приводят к созданию центров окраски и рекомбинации. Считается, что L-центр имеет структуру Na<sup>+</sup>-O<sup>-</sup>-Si≡. При освобождении электрона L центр превращается в H<sub>1</sub><sup>+</sup>-центр со структурой Na<sup>0</sup>...O<sup>-</sup>-Si≡, захват электрона L-центром ведет к созданию  $E_1^-$ -центра Na<sup>+</sup>...O<sup>-</sup>-Si≡. Пары  $H_1^+$  -  $E_1^$ рекомбинируют между собой в туннельном процессе. Энергетическая диаграмма электронных уровней для натрий-силикатного стекла представлена на рис. 10. В ней процесс АВ представляет собой переход электрона из основного состояния в возбужденное с поглощением высокоэнергетического кванта (hv ≥ 5.5 эВ). Процесс ВС представляет собой релаксацию, в результате которого электрон безызлучательно переходит на более низкий уровень. Процесс люминесценции (CD, hv  $\approx 3.4$  эВ) завершается релаксацией в исходное состояние А.

В стекле Na<sub>2</sub>O-CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> кривая фундаментального поглощения имееет тот же наклон, что и в Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> стеклах, но урбаховский край смещен на 4 нм в область высокий энергий [76]. Это связано с меньшей концентрацией ионов натрия, которые в первую очередь, определяют число концевых атомов кислорода. Замена в натрий-силикатном стекле оксида натрия на фторид натрия приводит к смещению собственного края поглощения в коротковолновую область на 3 нм [76]. Это означает, что фторид-ионы замещают те концевые

34

атомы кислорода, которые участвуют в формировании хвоста валентной зоны. Именно они, таким образом, и вносят существенный вклад в формирование урбаховского края [73].



Рис. 10. Энергетическая диаграмма электронных уровней для натрий-силикатного стекла [73].

В [77] показано, что межзонные переходы в кварце, кварцевом и натрий-силикатном стекле имеют близкие энергии, но в присутствии ионов натрия край смещается в длинноволновую область, становится более пологим. Появляется максимум поглощения при 165 нм, который соответствует экситону Na–O–Si≡ (рис. 11).



Железо, представляющее собой естественную примесь в кварце, влияет на положение края фундаментального поглощения даже при его содержании в стекле  $10^{-4}$ % [76]. Это происходит через образование дырочных центров (( $Fe^{2+})^+$ – HC) в результате фотоокисления ионов  $Fe^{2+}$ :  $Fe^{2+}$  + hv  $\rightarrow$  ( $Fe^{2+})^+$ .

Рис. 11. Спектр поглощения кварца, кварцевого, натриевого и свинцового стекол [77].

Менее вероятным [78] является рекомбинация электронных центров  $((Fe^{3+})^- - EC)$  в следствие фотовосстановления  $Fe^{3+}$ :  $Fe^{3+} + hv \rightarrow (Fe^{3+})^-$ .

Присутствующие в стекле ионы Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>, влияют не только на положение урбаховского края, но и вносят отдельный вклад в поглощение, вызванный как d-d переходами, так и переносом заряда Fe<sup>n+</sup> –  $^{-}O(SiO_3)$ , n = 2, 3.

Два последних члена в уравнении (1) вносят вклад в поглощение в ИК-диапазоне. Адсорбируемые поверхностью стекла молекулы воды характеризуются широкими полосами поглощения при 2860, 3570 и 4350 нм. Интенсивность этих полос определяется составом стекла и условиями варки. Величины А имеют порядок нескольких см<sup>-1</sup>, что сопоставимо с поглощением железа при его содержании в стекле  $\approx 0.1\%$ . Гидроксилы находящихся на поверхности стекла силанольных –SiOH групп также вносят свой вклад в поглощение при 2700 нм, однако его нельзя оценить из-за перекрывания с мультифононным поглощением (колебаниями) кремнекислородного каркаса, обозначенным как A<sub>N</sub> в формуле (1) [73].

### 4.2. Особенности поглощения в свинцовых стеклах

Поглощение света свинцовыми силикатными стеклами дополнительно осложнено вкладом свинца. Он заключается как в проявлении электронных переходов в ионе Pb<sup>2+</sup>, так и в его влиянии на край фундаментального поглощения.

Подобно другим ионам с  $6s^2$  конфигурацией, спектр иона  $Pb^{2+}$  в основном состоянии описывается термом <sup>1</sup>S<sub>0</sub>, а возбужденные состояния, возникающие при переходе одного sэлектрона на р-орбиталь характеризуются (в порядке возрастания энергии) термами  ${}^{3}P_{0}$ ,  ${}^{3}P_{1}$ ,  ${}^{3}P_{2}$ ,  $^{1}P_{1}$ . Переходы из основного состояния на  $^{3}P_{0}$  и  $^{3}P_{2}$  в свободном ионе запрещены, даже в несимметричном окружении переход  ${}^{1}S_{0} - {}^{3}P_{2}$  вероятность его очень низка. Наибольшую интенсивность имеет разрешенный переход  ${}^{1}S_{0} - {}^{1}P_{1}$ , однако формально запрещенный  ${}^{1}S_{0} - {}^{3}P_{1}$ переход также наблюдается по причине спин-орбитального взаимодействия. Его интенсивность примерно в пять раз меньше, чем у разрешенного перехода. Наблюдаемая в ближнем УФ полоса относится именно к переходу  ${}^{1}S_{0} - {}^{3}P_{1}$  [79]. Разница энергий между 6s и 6p-орбиталями определяется как усредненное значение  ${}^{1}S_{0} - {}^{1}P_{1}$  и  ${}^{1}S_{0} - {}^{3}P_{1}$  переходов [80]. Энергии этих переходов чувствительны к окружению атома свинца. Так, в ионе [Pb(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+ 1</sup>S<sub>0</sub> - <sup>3</sup>P<sub>1</sub> переходу отвечает полоса поглощения с максимумом при 165 нм. Эта же полоса в случае иона свинца, изоморфно замещающего кальций в оксиде кальция, лежит при 337 нм, что соответствует его окружению шестью ионами О<sup>2-</sup>. Такое значительное смещение было использовано Дж. Дюфи и М. Инграмом в их классической работе для измерения оптической основности силикатных стекол, в которые свинец вводили в качестве маркера [14]. В силикатных стеклах  ${}^{1}S_{0} - {}^{3}P_{1}$  переход происходят при 225 - 237 нм. При увеличении содержания свинца в стекле полоса  ${}^{1}S_{0} - {}^{3}P_{1}$  перехода настолько возрастает по интенсивности, что сливается с фундаментальным краем, на смещение которого свинец также влияет. Высокая интенсивность этого перехода позволила [81] отнести ее к переносу заряда Pb<sup>2+</sup>...O<sup>2-</sup>.
В работах В.А. Губанова и А.Ф. Зацепина [82] используется другой подход к рассмотрению электронного строения и окраски стекол. В силикатном стекле нет изолированных ионов Pb<sup>2+</sup>, поэтому на электронные переходы в системе PS принято описывать с позиций зонной теории строения твердого тела. Край поглощения плавленого оксида кремния лежит в области 150 нм. При введении в него оксида свинца ширина запрещенной зоны уменьшается, что выражается в смещении урбаховского края в сторону меньших энергий. Зависимость длины волны края оптического поглощения ( $\lambda_0$ , нм) от мольной доли PbO в стекле (x, %) выражается линейным уравнением  $\lambda_0 = 256.47 + 2.14x$ , (35 < x < 65) [58]. В спектрах стекол, содержащих 55 и более % PbO, появляется интенсивная полоса при 364 – 398 нм, которую авторы связывают с переносом заряда с участием ионов Pb<sup>2+</sup> и тех ионов O<sup>2-</sup>, которые не связаны с атомами кремния.

Как сказано в разделе 4.1, спектры оптического поглощения свинцовых стекол, измеренные в области границы пропускания, характеризуются наличием протяженного экспоненциального хвоста, зависимость которого от температуры описывается модифицированным правилом Урбаха:  $\ln \alpha = \ln \alpha_g + hv/E_o + T/T_o$ ,

где  $\alpha$  – коэффициент экстинкции,  $\alpha_g$  – константа,  $E_o$  – энергия Урбаха, связанная с протяженностью хвостов плотности состояний на границе энергетических зон и характеризующая степень статистического разупорядочения в стеклах (для стекол она не зависит от температуры),  $T_o$  – характеристическая температура, получаемая из эксперимента. Величина  $T_o$  не имеет строгого физического смысла, так как содержит несколько различных вкладов. Она зависит от  $E_o$  ( $T_o = E_o/\beta$ , где  $\beta$  – линейный коэффициент зависимости ширины запрещенной зоны  $E_g$  от температуры), от температуры T, а также от параметра Фэна, определяемого микроскопическими свойствами материала. Для кварца  $E_o$  равна 0.13 эВ [83], для стекла 0.2PbO-0.8SiO<sub>2</sub> 0.119 эВ [84].

Согласно данному правилу, коэффициент поглощения света экспоненциально зависит от частоты вблизи края оптического поглощения. Причиной такого взаимодействия служит электрон-фононное взаимодействие. В случае стекол рост температуры приводит к смещению края полосы с сторону низких энергий при отсутствии изменения угла наклона [84]. Полученные авторами значения энергий  $E_0$  для стекол в системе PS, содержащих от 20 до 80% мол PbO, показывают, что наименьшему значению  $E_0$ , то есть максимальному разупорядочению системы соответствуют стекла, содержащие 40 – 45% PbO. Это согласуется с другими данными, характеризующими эту систему.

В отсутствие примесей стекла в системе PS не имеют окраски даже в случае максимально допустимого содержания в них свинца (90% масс PbO), урбаховский край находится в ближнем УФ. В промышленных составах, содержащих 24% масс PbO край фундаментального поглощения находится при 310 нм (4 эВ), что заметно ниже по энергии, чем в натрий-кальций силикатном стекле (213 нм, 5.8 эВ). В то же время оксид свинца PbO поглощает свет видимого диапазона (517 нм, 2.4 эВ у β-PbO). Это объясняется тем, что перенос заряда Pb-O смещается в сторону более низких энергий в случае несимметричного окружения атома свинца кислородами, что имеет место в кристаллическом PbO. Стекла в отличие от кристаллов изотропны, отсутствие дальнего порядка позволяет атому свинца занимать симметричное окружение. Так, известно, что твердый раствор замещения PbO в SrO, где свинец занимает позиции стронция в катионной подрешетке (структурный тип NaCl), подобно стеклам не имеет окраски [85]. Окраска высокосвинцовых составов оказывается очень чувствительна к присутствию в них даже в следовых количествах ионов с неполностью заполненной dоболочкой. Так, высокосвинцовое стекло с показателем преломления 1.915 при толщине 2 см имеет заметную глазом желтую окраску при содержании в нем железа 0.01 % мол, а хрома -0.0005% мол [86]. Это может объясняться понижением симметрии кислородного окружения тех атомов свинца, которые оказываются вблизи иона переходного металла, а также возрастанием вероятности переходов в связи с локальным ростом конфигурационной и колебательной энтропии, приводящей к изменению типа ближнего порядка в стеклообразной матрице вследствие увеличения дефектности [85].

Авторы [87] условно выделили в системе PS молекулярные кластеры [Si<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Pb], [Si<sub>4</sub>O<sub>4</sub>PbOSi], [Si<sub>4</sub>O<sub>4</sub>PbO<sub>2</sub>Si], [Si<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Pb<sub>2</sub>], характеризующие разные области составов. Для расчета энергетических состояний в каждом таком кластере использован метод MO ЛКАО. Показано, что в формировании валентной зоны участвуют 5d-орбитали свинца, а также 2s и 2p-орбитали как мостиковых, так и концевых атомов кислорода. Орбитали концевых атомов кислорода оказываются выше по энергии, внося вклад в верхнюю часть валентной зоны. Энергия 6sорбитали свинца, занятой неподеленной электронной парой, а также вакантных бр-орбиталей, сильно зависит от расстояния Pb-O и от соотношения Si : Pb в кластере. По мере увеличения количества свинца в стекле атомы свинца оказываются связаны между собой через кислород, что приводит к увеличению расстояния Pb-O, так как во фрагменте Pb-O-Pb оно больше, чем во фрагменте Pb-O-Si. Это приводит к заметному понижению энергии 6s и 6p-орбиталей свинца и к уменьшению ширины запрещенной зоны. В низкосвинцовых составах 6s-орбиталь расположена «в хвосте» валентной зоны, что соответствует ее локализации на атомах свинца. Для кластера [Si<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Pb]<sup>10+</sup>, существующего в низкосвинцовых составах, расчет оптического спектра дает две полосы с энергиями 172 и 239 нм, которые соответствуют переходам между ВЗМО, на 60% состоящей из 6s-электронов свинца на вакантные орбитали зоны проводимости, в формирование которых существенный вклад вносят р-орбитали свинца. Наилучшее совпадение между экспериментальными и расчетными данными достигнуто в случае, если расстояние Pb-O равно 1.92 Å. С ростом количества свинца в стекле увеличивается число концевых атомов кислорода, энергия 2р-орбиталей кислорода понижается одновременно с понижением энергии 6s и 6p-орбиталей свинца. В кластере [Si<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Pb<sub>2</sub>]<sup>12+</sup> расчет показывает смешение по энергиям 6s-орбитали свинца с 2p-орбиталями кислорода, то есть полное вхождение ее в валентную зону. Это соответствует такому перераспределению электронной плотности в стекле, при котором локализация 6s-пары на свинце сменяется ее участием в формировании связей Pb-O-Pb. Смешение 6s(Pb) и 2s(O)-орбиталей в верхней части валентной зоны, имеющее место в высокосвинцовых составах, не позволило авторам выделить молекулярные орбитали, однозначно описывающие электронные переходы в высокосвинцовых стеклах. Это соответствует сближению атомов свинца и кислорода по сравнению с высокосвинцовым стеклом и дальнейшему уменьшению ширины запрещенной зоны. С этой точки зрения можно говорить о большей ионности высокосвинцовых стекол по сравнению с PbO [88].

## 4.3. Окраска стекол ионными красителями

Окраска силикатных стекол [89-95] вызвана поглощением света в видимой части спектра (400 – 760 нм). Чувствительность глаза максимальна для желто-зеленого света (550 нм), при переходе к зеленой (510 нм) и оранжевой (620 нм) снижается вдвое, а в голубой (470 нм) и красной (720 нм) областях – на порядок. Поглощение света стеклом может быть следствием:

(1)d-d и f-f переходов в ионах переходных металлов,

(2) переноса заряда с концевых атомов кислорода и других халькогенов на ион металла,

(3)интервалентного электронного переноса,

(4) поверхностного плазмонного резонанса наночастиц металлов,

(5) электронного переноса через запрещенную зону в наночастицах полупроводников.

Теоретически можно предположить влияние на окраску такого фактора, как сдвиг края фундаментального поглощения в видимую часть спектра, однако в литературе этот вопрос практически не освещен. Особыми случаями возникновения окраски служат процессы фотоионизации, протекающие при энергетическом воздействии на стекло рентгеновских и гамма-лучей, а также при длительном его выдерживании на солнечном свету (соляризация).

В реальной системе все эти факторы выступают в их взаимосвязи, поэтому окраска стекла, количественно измеряемая координатами цвета [96], даже при введении в систему одного красителя, является следствием сразу нескольких из выше перечисленных процессов.

На примере ионов железа выше было показано, что введение иона переходного металла не только приводит к возникновению окраски, вызванной d-d –переходами и переносом заряда, но и изменяет структуру стекла, его дефектность, что влияет на положение урбаховского края. Нельзя исключать и интервалентный электронный перенос, реализуемый между двумя ионами  $Fe^{2+}$  -  $Fe^{3+}$ . Известны фосфатные стекла, окрашенные только железом и имеющие синий цвет.

Окраска исторических стекол также является следствием разных факторов. Так, бледноаметистовый цвет подвесов хрустальных люстр и жирандолей, выполненных из поташноизвесткового стекла, при варке которого для оптического обесцвечивания железа вводили пиролюзит, вероятно возник при их длительном пребывании на свету. Фотоиндуцированные дефекты, подобные D-центрам в кристаллических подупроводниках, вызывают окисление ионов  $Mn^{2+}$  в стекле до  $Mn^{3+}$ , имеющего более интенсивную окраску.

Кратко рассмотрим влияние отдельных факторов на окраску на примере тех явлений, которые характерны для исторических стекол.

В ионах металла, имеющих центросимметричное окружение, d-d-переходы запрещены из-за четности d-орбиталей [97]. Поэтому, ионы металла, находящиеся в октаэдрическом окружении, придают стеклам гораздо более слабую окраску, чем в тетраэдрическом (коэффициенты экстинкции различаются на 2 порядка:  $A_{max}(oct) = 0.5$ ;  $A_{max}(tetr) = 160$ ). Так, синяя окраска большинства стекол ионами кобальта(+2) обусловлена мощным пиком при 600 нм, соответствующему разрешенному переходу  ${}^{4}A_{2} - {}^{4}T_{1}(P)$ . Полосы при 650 нм и 500 нм соответствующему разрешенным переходам. Первая из них отнесена к двум переходам  ${}^{4}A_{2}(F) - {}^{2}T_{1}(G)$  и  ${}^{4}A_{2}(F) - {}^{2}T_{2}(G)$ , имеющим близкую энергию, а вторая – переходу  ${}^{4}A_{2}(F) - {}^{2}T_{2}(G)$ . В ближней ИК-области проявляется пик при 1260 нм, относимый к переходу  $A_{2} - T_{1}(F)$  [98]. На фоне этих пиков полосы d-d-переходов в октаэдрах [СоО<sub>6</sub>] при 480-500 нм ( ${}^{4}T_{1g}(F) - {}^{4}T_{1g}(F)$ ), 550-560 нм ( ${}^{4}T_{1g}(F) - {}^{4}A_{2g}(F)$ ) и 1000 – 1300 нм ( ${}^{4}T_{1g}(F) - {}^{4}T_{2g}(F)$ ) практически не влияют на окраску в силу очень слабой интенсивности. При увеличении кислотности стекла, то есть упрочнении каркаса стеклообразователя ионы кобальта занимают преимущественно октаэдрические пустоты, и окраска стекла становится розовой. Наиболее легко это достижимо в

боратных и фосфатных стеклах с низким содержанием щелочей. В стекле состава  $0.3Na_2O \cdot 0.6SiO_2 \cdot 0.1CoO$  по данным фотоэлектронной спектроскопии содержится примерно одинаковое количество кобальта в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении [99]. В стекле  $K_2O \cdot 3SiO_2$  весь кобальт находится в тетраэдрическом окружении. При замене калия на натрий часть кобальта занимает полиэдры [CoO<sub>5</sub>], [CoO<sub>6</sub>], аналогичный процесс происходит и при введении оксида кальция в систему  $K_2O \cdot SiO_2$  [100].

Окраска стекол ионами переходных металлов, таким образом, зависит не только от геометрии их координационного окружения, но и от состава стеклофазы. Так, известно, что в свинцовых стеклах окраска возникает даже при небольшом количестве введенного красителя. В высокосвинцовых составах ионы переходных металлов вызывают заметную глазом окраску даже при содержании их в стекле в количестве менее 0.01% мол. Причины этого до конца не исследованы.

Железо, как и марганец, присутствует в стеклах одновременно в двух степенях окисления. Выступая в роли красителя, в древности оно попадало в стекло в виде примеси к кварцевому песку [101]. Спектр стекол, содержащих железо(+2), характеризуется широкой полосой поглощения в ближнем ИК с пологим максимумом в области 1100 нм и слабым плечом при 1190 нм. Максимум соответствует переходу <sup>5</sup>T<sub>2g</sub>(D) – <sup>5</sup>E<sub>g</sub>(D) в [FeO<sub>6</sub>]. Плечо может соответствовать как переходу в тетраэдре [FeO<sub>4</sub>], так и быть следствием расщепления указанного выше перехода в октаэдре из-за ян-теллеровского искажения [98]. Все это приводит к зеленовато-голубоватой окраске стекол. В [73] показано, что полоса при 1100 нм имеет сложный характер и разделяется на три или более гауссов. Коэффициент экстинкции железа(+3) в несколько раз меньше, чем железа(+2), поэтому с целью уменьшения окраски железом, попадающим в стекло в виде примеси к кварцевому песку, варку стекол проводят в окислительной атмосфере. Железо(+3) независимо от координационного числа (тетраэдр или октаэдр) поглощает свет в коротковолновой части спектра, окрашивая стекло в желтокоричневый цвет. Ему соответствуют переходы при 377, 420 и 440 нм, соответствующие переходам  ${}^{6}A_{1} - {}^{4}A_{1}$ ,  ${}^{4}E(G)$ ,  ${}^{6}A_{1} - {}^{4}T_{2}(G)$ ,  ${}^{6}A_{1} - {}^{4}T_{1}(G)$  соответственно [102; 103]. Однако, на окраску стекла в данном случае влияет и смещение расположенного в ближней УФ-области края поглощения, положение которого меняется даже при крайне низком содержании железа(+3) в стекле. Так, при содержании железа на уровне требований к качеству оптических стекол (0.002% масс Fe(3+)) он находится при 280 нм, а в обычном оконном стекле (0.02% масс Fe(3+)) – уже при 360 нм, фактически накладываясь на d-d переходы [73].

Оптический спектр стекол, окрашенных ионами меди(+2) характеризуется широкой и асимметричной полосой поглощения с максимумом при 800 – 1000 нм. Он соответствует переходу <sup>2</sup>E<sub>g</sub>(D) – <sup>2</sup>T<sub>2g</sub>(D), расщепленному из-за ян-теллеровского искажения. Тетраэдрически координированный ион, как ожидается, должен поглощать еще в более длинноволновой области, так как энергия расщепления в тетраэдре меньше, чем в октаэдре. Это подтверждают имеющиеся данные, которые для вюрцита, допированного оксидом меди (медь изоморфно замещает цинк) дают значение 1760 нм [104]. Ионы меди(+1) не способны выступать в качестве хромофора. Вызванное ими поглощение в ближнем УФ диапазоне объясняется переходом dэлектрона на вакантную 4s-орбиталь. В спектре, регистрируемом при комнатной температуре, присутствует один широкий пик с максимумом при 245 нм, который при охлаждении до 77К расщепляется на несколько полос. Наиболее интенсивная полоса ( $\varepsilon = 450 \text{ моль}^{-1} \text{см}^{-1}$ ) при 244 нм в октаэдрическом поле соответствует переходу  ${}^{1}A_{g} - {}^{1}T_{2g}$  в тетрагонально искаженном октаэре, а полосы в интервалах 260 - 270 и 280 - 300 нм переходам  ${}^{1}A_{g} - {}^{1}E_{g}$ ' и  ${}^{1}A_{g} - {}^{1}E_{g}$ " соответственно. Последние две полосы уширены, что, возможно свидетельствует о нахождении части ионов меди(+1) в кубическом поле (переходы <sup>1</sup>A<sub>g</sub> - <sup>1</sup>E<sub>g</sub> 270 нм и <sup>1</sup>A<sub>g</sub> - <sup>1</sup>T<sub>2g</sub> 286 нм) [105]. В кальцийметафосфатных стеклах авторы [106] приписывают меди(+1) тригонально искаженную октаэдрическую геометрию с переходами при 215 нм ( ${}^{1}A_{g} - {}^{1}A_{1}$ ,  $\varepsilon = 500$  моль ${}^{-1}$ см ${}^{-1}$ ), 243 нм ( ${}^{1}A_{g}$  $-{}^{1}E_{1}$ ,  $\varepsilon = 755$  моль ${}^{-1}$ см ${}^{-1}$ ) и 274 нм ( ${}^{1}A_{g} - {}^{1}E_{g}$ ,  $\varepsilon = 80$  моль ${}^{-1}$ см ${}^{-1}$ ).

В [107] проведен анализ теоретических спектров поглощения трех карбонатов меди , в которых медь находится в искажению октаэдрическом окружении. Самый простой случай представляет собой тетрагональное искажение, понижающее симметрию полиэдра до  $D_{4h}$  или  $C_{4v}$ . Тригональное искажение октаэдра, при котором происходит изменение углов при сохранении равенства расстояний, в рассматриваемых системах не наблюдается. Симметрия  $C_{2v}$  соответствует такому искажению, при котором две пары соседних расстояний в полиэдре остаются одинаковыми, также сохраняется равенство одной пары расстояний, расположенных напротив друг друга. Группе  $C_s$  соответствует геометрия с равными расстояниями по всем трем осям, что приводит к сохранению центра инверсии. Расчет спектров исходя из известной геометрии координационного полиэдра по уравнению Кубелка-Мунка показывает, что в реальности все полиэдры имеют симметрию  $C_1$ , характеризующуюся максимальной степенью искажения, которая в ряде случаев формально может быть повышена до  $C_s$  или  $C_{2v}$  [107]. В структурах силикатов помимо искаженно-октаэдрической геометрии (CuSiO<sub>3</sub>, Cu-O 1.92 Å в экваториальных позициях и 2.90 Å в аксиальных) встречается тригонально-пирамидальная, квадратная (Cu<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>, Cu-O 1.91 – 1.96 Å) и даже тетраэдрическая (рис. 12).



Рис. 12. Расщепление терма <sup>2</sup>D в кристаллическом поле различной симметрии.

Однако сведения, получаемые из анализа кристаллических структур, не всегда способны ответить на вопрос о координации металла в стекле. Так, из стекла состава Cs<sub>2</sub>O·CuO·5SiO<sub>2</sub> голубого цвета при кристаллизации образуется желто-зеленый силикат такого же состава со структурой лейцита, в котором медь находится в тетраэдрическом окружении [108]. Согласно литературным данным, для меди в стеклах характерна искаженная октаэдрическая геометрия (рис. 13).

Смешением красителей удается достичь большого разнообразия окрасок. Ионные красители, не проявляющие окислительно-восстановительных свойств в расплаве, смешиваются аддитивно, в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера. Отдельный случай представляет собой одновременное присутствие в расплаве двух красителей, между ионами которых возможен электронный перенос. В этом случае в системе устанавливается равновесие между различными формами, например,  $Mn^{3+} + Fe^{2+} = Mn^{2+} + Fe^{3+}$ .

Увеличение концентрации красителя, выступающего в роли допанта, может приводить к усложнению характера оптического спектра. Речь идет об образовании обменно-связанных пар, например,  $Fe^{3+}$ - $Fe^{3+}$ . При возбуждении одного из ионов в паре снимается запрет по спину, так что электронные переходы без изменения спина становятся возможными. Полосы этих переходов проявляются в том же спектральном диапазоне, что и отдельных ионов Fe(3+), но имеют при этом значительно большую интенсивность. Получается, что усиление окраски при увеличении концентрации железа за счет этого сильно отклоняется от рассчитанного по закону Бугера-Ламберта-Бера [92].



Рис. 13. Искажение октаэдра и теоретические спектры поглощения [107].

При высоком содержании красителя его структурная роль в стекле меняется. Возможны два принципиально разных пути. Первый – это встраивание красителя в кремне-кислородный каркас, где он начинает выполнять роль стеклообразователя. Именно такую роль играет железо(+2) в расплавах и стеклах состава  $R_2FeSi_3O_8$  (R = Na, K), где тетераэдры [FeO<sub>4</sub>] участвуют в формировании каркаса [109]. Второй путь – это образование новой фазы. Он ведет к фазовому разделению и кристаллизации. Это может быть как фаза как простого (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), так и смешанного оксида (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), включающего другие модификаторы, присутствующие в системе.

### 4.4. Редокс-процессы в стеклофазе и их влияние на окраску стекол

Окраска стекол ионными красителями, способными в условиях варки стекла отдавать или принимать электроны, зависит от состава стеклофазы и внешних условий (атмосфера в печи, температура, парциальное давление кислорода). Прежде всего, это касается стекол, окрашенных железом и медью. Показано, что состояние железа в стекломассе определяется равновесием, которое с ростом температуры смещается вправо:

 $O^{2-} + 2Fe^{3+} = 2Fe^{2+} + 1/2O_2, K = [Fe^{2+}]^2 p(O_2)^{1/2} / [Fe^{3+}]^2, \ln K = 12,185 - 27945 / T [110135].$ 

Зависимость lg([Fe<sup>2+</sup>]/[Fe<sup>3+</sup>]) от lgp(O<sub>2</sub>) носит линейный характер до тех пор, пока концентрация железа(+2) не станет примерно на порядок больше, чем железа(+3). С этого значения ход прямой изменяется из-за протекания другого процесса – восстановления железа до металла. При давлении кислорода ниже, чем соответствующее началу эту процесса, отношение [Fe<sup>2+</sup>]/[Fe<sup>3+</sup>] остается постоянным [111] (рис. 14).



Рис. 14. Зависимость окислительного состояния железа в расплаве Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub> от парциального давления кислорода и температуры [111].

В стеклах, содержащих медь, необходимо рассматривать два равновесия [112]:

$$2O^{2-} + 4Cu^{2+} = 4Cu^{+} + O_2, K_1 = [Cu^{+}]^4 p(O_2)/[Cu^{2+}]^4$$
  
 $2O^{2-} + 4Cu^{+} = 4Cu^{0} + O_2, K_2 = p(O_2)/[Cu^{+}]^4.$ 

На графике (рис. 15) первое равновесие представлено в виде прямой с наклоном +4. При уменьшении парциального давления кислорода наступает момент, начиная с которого медь начинает восстанавливаться до металла. Согласно рисунку, это происходит примерно при –  $\lg p(O_2) = 9.3$ . Наблюдения показывают, что медь выделяется в интервале  $-\lg p(O_2)$  от 8.25 до 10.25. Второму равновесию соответствует прямая с наклоном в противоположную сторону. Точка пересечения этих двух прямых имеет абсциссу  $\approx 1$ , иными словами, содержание меди(+2)

в расплаве при этом давлении кислорода соответствует всего 1% от общего количества меди. Этим значением можно пренебречь.



Рис. 15. Логарифмическая зависимость содержания различных форм меди от парциального давления кислорода в расплаве Na<sub>2</sub>O·2SiO<sub>2</sub> при 1100°C [112]. Вертикальная линия – общее содержание меди, верхняя –  $lg(Cu^+)$ , нижняя –  $lg(Cu^+/Cu^{2+})$ .

Изменение состава стеклофазы по-разному влияет на различные редокс-равновесия в расплаве. Так, в системе  $15Na_2O \cdot xPbO \cdot (85 - x)SiO_2$  при последовательном увеличении x от 5 до 45, равновесие  $2O^{2-} + 4Fe^{3+} = 4Fe^{2+} + O_2$  смещается влево, а равновесие  $2O^{2-} + 4Cu^{2+} = 4Cu^+ + O_2 - вправо$  [113].

Единственной заряженной формой существования золота в расплаве диопсида является ион Au<sup>+</sup>, стабилизированный силикатной матрицей [114]. Показано, что при повышении температуры расплава растворимость золота возрастает, достигая при 1450°С величины 14 ррт. При понижении давления кислорода растворимость золота, как и в случае железа, линейно уменьшается, пока не достигнет критического значения (рис. 16)[115].



Рис. 16. Зависимость окислительного состояния золота в расплаве Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub> от парциального давления кислорода и температуры [115].

### 4.5. Окраска стекол наночастицами. Стекло «золотой рубин»

Природа не предусмотрела ионных красителей, придающих стеклу красный цвет. Окраска оранжевых и красных стекол различных оттенков обусловлена присутствием в них наночастиц металлов и полупроводников. Образование наночастиц, как правило, происходит не сразу, в процессе варки, а при вторичной термообработке, протекающей при температуре, несколько ниже температуры размягчения. Этот процесс технологи называют наведением окраски или наводкой. Окрашивание стекла в спектральные цвета обеспечивают наночастицы золота, серебра, меди, а также сульфидов и селенидов кадмия  $CdS_xSe_{1-x}$ . Ниже рассмотрена окраска стекол золотом и серебром. Окраска стекла в красный цвет рассмотрена в [115].

Известное со времен поздней античности стекло «золотой рубин» содержит наночастицы золота, придающие ему красный, розовый, малиновый или фиолетовый цвет [116]. Красная окраска может быть достигнута на основе любого состава, включая боратные, боратно-силикатные, силикатные свинцовые и бессвинцовые стекла. В большинство современных составов входит оксид Na<sub>2</sub>O, который понижает температуру варки стекла и облегчает перевод всего золота в катионную форму.

### 4.5.1. Получение. Причина окраски.

Растворение металлического золота в расплавленном стекле возможно [117], но не дает воспроизводимых результатов [118] и на практике не используется. Золото вводят в шихту в виде кассиева пурпура или в форме различных соединений [93] – трихлорида AuCl<sub>3</sub>, раствора золотохлористоводородной кислоты, дицианоаурата(+1) калия K[Au(CN)<sub>2</sub>]. Показано, что форма введения золота в стекло никак не влияет на его состав и на процессы нуклеации. Раствор или порошок соединения золота смешивают с кварцевым песком, перетирают и высушивают. После этого в смесь вводят остальные компоненты шихты. Для получения кассиева пурпура золото растворяют в царской водке, затем выпаривают. Красные кристаллы [H<sub>3</sub>O][AuCl<sub>4</sub>] растворяют в воде и добавляют металлическое олово. Через некоторое время наблюдается образование темно-фиолетового осадка, который можно вводить в шихту [119-122]. Пурпур представляет собой высокодисперсный диоксид олова с наночастицами золота, абсорбированными на его поверхности. Аналогичный пурпуру осадок можно получить добавлением в раствор хлорида золота растворов хлоридов магния и алюминия, с последующим восстановлением гидразином в щелочной среде [123].

При быстром охлаждении (закалке) стекло получается бесцветным или слабоокрашенным. Показано, что оно содержит Au<sup>+</sup>, стабилизированные силикатной матрицей. По данным мессбауэровской спектроскопии [124] ионы золота в бесцветном стекле образуют

две линейные связи с двумя атомами кислорода: -Si-O-Au-O-. Такая линейная координация типична для золота(+1) и встречается, например, в аурате(+1) Na<sub>3</sub>AuO<sub>2</sub>. Дополнительный сигнал в мессбауэровском спектре авторы относят к крупным частицам золота, которые не растворились в расплаве. Полученное стекло подвергают наведению или наводке дополнительной термообработке при 500 - 700°С (в зависимости от состава стекла). В работе [125; 126] стекло N<sub>40</sub>C<sub>10</sub>S<sub>70</sub> допированное золотом (0.005% мол) подвергли синхротронному облучению с энергией 3 – 15 кэВ. Процессы синхротронной активации включают появление в стекле точечных дефектов (Е-центров Si), концевых кислородных радикалов (Si-O), а также захваченных электронов. Все эти дефекты приводят к коричневому окрашиванию. Показано, что после синхротронной активации золото в стекле находится в степени окисления 0, однако парамагнитные частицы (такие как отдельные атомы золота) отсутствуют [125]. Восстановление Au<sup>+</sup> произошло за счет захвата электронов при облучении. После синхротронной рентгеновской активации стекла демонстрируют красную люминесценцию при 753 нм, которую связывают с Au<sub>2</sub> димерами (рис. 17). При отжиге стекла проявляют зеленую люминесценцию, ее приписывают димерам, связанным с силанолатными группами ([Si-O-Au<sub>2</sub>]<sup>-</sup>). При увеличении времени отжига с ростом наночастиц интенсивность зеленой люминесценции падает, а красной возрастает. Это говорит о том, что сильная зеленая люминесценция соответствует инкубационному периоду и ранним стадиям роста кластеров



Рис. 17. Модель, представляющая нахождение золота в силикатной матрице [125].

золота [125]. Наночастицы золота люминесценцией не обладают.

На редокс равновесие  $Au^+ + O^- = Au + [O]$ влияют многие факторы. Один из них – температура. Известно, что в процессе варки стекла температура должна быть максимально высокой (для свинцовых составов выше 1400°С), а среда окислительной (оксид мышьяка или сурьмы, селитра). Это необходимо для того, чтобы все спонтанно образовавшиеся при более низких температурах зародыши новой фазы окислились. В противном случае, оставшиеся в стеклофазе наночастицы при охлаждении начнут

расти, причем этот рост будет неконтролируемым. Это приведен к большому разбросу наночастиц по форме и размеру, а также их агрегации, что спектрально проявится в широком и

асимметричном пике плазмона. Визуально, стекло становится синим в проходящем свете, но при этом теряет прозрачность. В его окраске начинает доминировать красновато-коричневатый цвет (в отраженном свете), который на производстве называют «печенкой». [127]. Он вызван наночастицами с размером более 100 нм, которые образуются при низкой вязкости расплава, то есть при 700 - 900°C. При охлаждении стекла этот температурный интевал важно пройти как можно быстрее [128].

В рубиновом стекле золото присутствует в виде наночастиц размером от 5 до 50 нм [95]. Такие частицы сильно поглощают зеленый свет при 530 нм, почти полностью пропускают свет в красной и заметно – в синей области спектра. Частицы меньшего размера не вызывают окраски стекол, а более крупные сильно рассеивают свет. Если размер частицы много меньше длины волны, то рассеянием можно пренебречь. Роль рассеяния становится значимой начиная с 50 нм, а у наночастиц размером 70 – 100 нм оно преобладает [129].

Уменьшение размера частиц приводит к разделению валентной зоны и зоны проводимости на отдельные уровни, металл в таком состоянии становится полупроводником и характеризуется определенной шириной запрещенной зоны [129].

Окраска стекол наночастицами металлов объясняется плазмонным резонансом свободных электронов, а также межзонным поглощением связанных электронов. Для сферической наночастицы золота размером 20 нм плазмонная частота составляет 2.4 эВ (520 нм). Наночастица поглощает зеленый и частично синий свет, пропускает красный. Межзонный переход выше уровня Ферми (из валентной зоны в зону проводимости) происходит при 2.5 3B и выше, поэтому золотая фольга отражает свет с  $\lambda > 500$  нм и поглощает свет с λ < 500 нм. Отсюда ее золотой цвет. В наночастицах межзонные переходы влияют на полосу плазмонного резонанса. В серебре межзонный переход происходит при 4 эВ, а плазмонный резонанс при 3 эВ. В случае золота из-за межзонного перехода плазмонная частота смещена в сторону более низких энергий (2.4 эВ). Энергию для колебаний наночастица получает извне. Поэтому волна, вступающая в резонанс с колебаниями частицы, затухает в наибольшей степени. Это эффект Ландау - затухание обусловленное взаимодействием резонансных частиц с электромагнитными волнами, возникающими в плазме. Волна в плазме затухает по мере распространения: ее энергия поглощается электронами, которые движутся со скоростями, близкими с фазовой скорости волны, то есть вступающими с ней в резонанс. Из теории Ми следует, что с увеличением размера частицы затухание уменьшается, а рассеяние возрастает. Так как свет отклоняет электроны из зоны проводимости и не поднимает электроны из валентной зоны в зону проводимости, запрещенная зона не участвует в этом процессе.

Межзонные переходы в наночастицах приводят к поглощению света с  $\lambda < 500$  нм. Именно на этом участке спектры наночастиц и золотой фольги практичеки совпадают. В [130] указано на наличие по крайней мере двух межзонных переходов с максимумами при 330 и 470 нм. Наночастицы золота с d < 2 нм не проявляют полосы плазмонного резонанса, слабый широкий пик при 384 нм (ширина 60 нм) приписан межзонному поглощению [131]. Полоса плазмонного резонанса представляет собой отдельный симметричный пик, ее асимметрия может быть вызвана частичным наложением с областью межзонных переходов в высокочастотной части спектра. С увеличением размера интенсивность межзонных переходов возрастает [132].

Плазмонные колебания характеризуются очень высоким коэффициентом экстинкции ( $\epsilon = 10^5 \text{ моль}^{-1} \text{см}^{-1}$ ), поэтому для придания стеклу видимой глазом окраски достаточно 1 – 5 ppm Au. Положение пика плазмонного резонанса зависит от формы частицы, ее размера, топологии и диэлектрического окружения [133]. Нанокластеры металлов по данным электронной микроскопии имеют полиэдрическую форму. Расчеты показывают, что для нанокластеров с диаметром более 10 нм и малой анизотропией эффектом формы можно пренебречь, то есть их можно рассматривать как сферические [134]. Для сферической частицы с  $R < \lambda / 20$  имеем:

$$\sigma_{ext} = \frac{24\pi^2 R^3 \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2}$$

где  $\sigma_{\text{ext}}$  –поперечное сечение поглощения, пропорциональное коэффициенту экстинкции,  $\varepsilon_{\text{m}}$  – диэлектрическая проницаемость среды,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость частицы,  $\varepsilon(R) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ ,  $\varepsilon = n_d^2$ ,  $n_d$  – показатель преломления, R – радиус частицы,  $\lambda$  – длина волны плазмонного резонанса. Условие резонанса:  $\varepsilon + 2n_d^2 = 0$ .

Из литературы известно, что наночастицы металлов эллиптической формы дают два отдельных пика плазмонного резонанса, соответствующие колебаниям электронов вдоль двух осей эллипса [135]. Иногда два отдельных пика воспринимаются как одна широкая полоса, смещенная в длинноволному область. Наночастицы золота в NCS стекле, полученные в результате наводки, как было показано, имеют кубическую решетку, характерную для металла (4.08 Å, группа Fm-3m). В стекле, окрашенном в синий цвет, наночастицы имеют форму эллипсоида [136].

В простейшей теории Ми учитываются только колебательные моды первого порядка, что применимо к нанокластерам с размером менее 20 нм. В рамках дипольного квазистатического приближения максимум полосы плазмонного резонанса не зависит от радиуса наночастицы. Это подтверждают исследования сферических наночастиц радиусом 2.9 – 5.6 нм в силикатных стеклах [137]. В случае наночастиц большого размера электрическое поле не может окружить частицу равномерно, поляризация электронного облака некогерентна, что приводит к возникновению мультиполярных плазмонных колебаний (внешний размерный эффект). Возникает необходимость учета мод более высокого порядка, пик мод колебаний которых соответствует более низким энергиям, что приводит к уширению полосы плазмонного резонанса и ее сдвигу в красную область. Иными словами, частота плазмонных колебаний на малых частицах происходит с более высокой энергией, чем на более крупных. Внешний размерный эффект проявляется у частиц с размером более 25 нм, но наиболее заметно начиная с 60 нм. Благодаря ему пик плазмонного резонанса смещается в длинноволновую область на 60 нм при росте размера наночастицы от 10 до 100 нм. Внутренний размерный эффект связан с рассеянием свободных электронов на поверхности наночастицы. Этот эффект становится значимым, когда средний свободный путь электрона проводимости (30 нм для Au) оказывается сопоставимым с размером наночастицы. Он уменьшает время жизни колебания, приводит к уширению полосы плазмона и уменьшению ее интенсивности при уменьшении размера наночастиц. Таким образом, в случае наночастиц небольшого размера о смещении максимума в результате действия внешнего размерного эффекта судить очень трудно вследствие сильного уширения пика и его перекрывания с областью межзонных переходов. Так, в боратных стеклах 73B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·25Na<sub>2</sub>O·2Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> допированных 0.5 масс% золота, [138], с увеличением температуры с 470 до 530°С (термообработка 9 ч) пик плазмонного резонанса при 538 нм увеличивается и становится более узким, что свидетельствует о росте наночастиц, при этом положение его максимума практически не меняется.

Существенным фактором, влияющим на положение пика плазмонного резонанса, является диэлектрическая проницаемость среды. Для сферической наночастицы  $\lambda$  прямо пропорциональна  $\varepsilon_m^{3/2}$ , то есть возрастает при помещении частицу в среду с более высоким показателем преломления (рис. 51). Так, при переходе от NCS системы (n<sub>d</sub>~ 1.5) к K<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (n<sub>d</sub>~ 1.95) полоса плазмонного резонанса наночастиц золота смещается с 520 до 680 нм, а серебра – с 410 нм до 554 нм [139].

#### 4.5.2. Образование наночастиц золота. Роль олова

Возникновение окраски «золотого рубина» происходит в результате вторичной термообработки («наводки» или «наведении окраски», англ – striking). Этот процесс состоит из стадий восстановления ионов золота в силикатной матрице, нуклеации и роста наночастиц. В процессе восстановления могут участвовать как примесные ионы, содержащиеся в стеклофазе, прежде всего  $Fe^{3+}$ , так и специально вводимые добавки. Вслед за восстановлением золота в стекле происходит рост наночастиц новой фазы  $nAu^0 \longrightarrow AuNP$ , который условно разделяют

на три стадии: (1) инкубационный период (первые 10 мин), (2) рост первоначальных кластеров, лимитируемый диффузией одиночных атомов через стеклофазу (10 – 45 мин) и (3) рост наночастиц, так называемое оствальдовское созревание, когда процесс конденсации пересыщенной фазы после завершения нуклеации, когда рост крупных зёрен происходит за счёт растворения более мелких) [140].

Важное значение в наводке рубиновых стекол играет диоксид олова, который вводят в количестве 0.2 - 2% по массе в виде оксида SnO<sub>2</sub>. Олово(+4) в стекле находится в октаэдрическом [SnO<sub>6</sub>] окружении, которое симметрично при низком содержании олова, но приобретает искажение при увеличении его концентрации. Известно, что замена модификаторов на олово(+4) приводит к уменьшению количества концевых атомов кислорода, увеличению связанности каркаса, возрастанию вязкости расплава [141]. В натрий-кальциевом силикатном стекле при температуре 1200 - 1400°С растворяется до 13.6% SnO<sub>2</sub> (что соответствует 1.3 - 2.1 ат.% Sn в расплаве), причем растворимость диоксида олова возрастает при увеличении кислотности стекла (повышении доли кремнезема), а также при нагревании и возрастании времени варки. Данные мессбауэровской спектроскопии на ядрах олова-119 показывают, что олово находится в стекле в октаэдрическом окружении из атомов кислорода [142]. Избыточный диоксид олова при варке постепенно перекристаллизовывается, его зерна приобретают правильную форму [143]. Частицы SnO<sub>2</sub> нерастворившиеся в стекле выступают в роли глушителя.

Считается, что сильное взаимодействие между частицами золота и растворенным в стекле диоксидом олова, препятствует агрегации наночастиц золота, то есть образованию стекла коричневого цвета – «печенки» [144]. В этой работе изучали процесс наводки на стеклах  $N_2CS_{3.5}$  с различным содержанием в них олова и золота. Стекла без золота не наводятся – они остаются однородными и бесцветными даже после термообработки. Это подтверждает факт, что введенный в них диоксид олова входит в состав стеклофазы. Стекло, содержащее золото, но не содержащее олова, при термообработке в течение двух часов также остается однорофазным, но затем постепенно наводится, становясь пурпурным (максимум поглощения при 570 нм). Оно содержит сферические наночастицы средним размером 22 нм с узким распределением по размерам. Это означает, что после короткого периода индукции происходит постепенное образование небольшого числа наночастиц и их медленный рост, причем некоторые частицы при этом достигают крупного размера.

Стекла, содержащие одновременно золото и олово, при наводке дают рубиново-красный цвет с максимумом поглощения при 520 нм. В отличие от пурпурного стекла они содержат

большее число наночастиц золота, но они меньшего размера. Чем выше содержание золота в стекле, тем выше скорость наводки и тем меньше размер образующихся наночастиц. Введение диоксида олова уменьшает период индукции, то есть ускоряет образование критических зародышей, а также увеличивает подвижность атомов золота и их диффузию в стеклофазе. Как только все золото из зоны, окружающей растущую наночастицу, будет перенесено на ее поверхность, рост наночастицы прекратится. Однако для этого требуется небольшое количество олова (0.2% масс SnO<sub>2</sub>). Увеличение количества оксида олова вдвое при одном и том же количестве золота приводит к увеличению времени наводки.

Авторы [142] изучали процесс наводки в бессвинцовых стеклах в зависимости от количества вводимого диоксида олова методом мессбауэровской спектроскопии на золоте-197. Было показано, что при низком содержании олова (20 – 200 ррт) в спектре присутствует один пик, соответствующий наночастицам золота. При увеличении содержания олова от 0.2 до 2% в спектре появляется второй пик, относимый к атомам золота, расположенным на поверхности наночастиц размером меньше нескольких нанометров. Размер наночастиц золота в стеклах, богатых оловом, составляет 2 – 3 нм. Отсутствие второго пика в спектрах стекол с низких содержанием диоксида олова свидетельствует о большом размере содержащихся в них наночастиц. В этом случае поверхность наночастицы не играет такой роли в силу небольшой ее площади. Авторы делают вывод о том, что в стеклах, содержащих 0.1 – 1% олова наночастицы золота имеют меньший размер, чем в аналогичных стеклах с меньшим количеством олова или вообще его не содержащих. Увеличение содержания оксида олова в стекле приводит к последовательному смещению полосы в коротковолновую область с 534 нм (при 20 ppm Sn) до 503 нм (при 0.2 ppm Sn). При дальнейшем возрастании концентрации олова в стекле полоса поглощения приобретает размытый характер и положение пика с трудом поддается точному определению. В целом можно констатировать смещение полосы поглощения из синей в красную область спектра, что соответствует изменению окраски стекла от пурпурно-красной (при 20 ppm Sn) до коричневой (при 2% Sn) [142].

В работе [141] золото и диоксид олова вводили в бинарное стекло состава  $N_2S_3$ . После трехчасового отжига при 500°C стекло стало рубиново-красным за счет наличия в нем наночастиц размером 5 нм при 0.1% SnO<sub>2</sub> и 18 нм (отдельные частицы – вплоть до 60 нм) в отсутствие олова. Введение в шихту стекла состава 20% масс Na<sub>2</sub>O, 10% CaO, 70% SiO<sub>2</sub> золота 0.1 % и 1% масс оксида олова(+2) привело к образованию состава, окраска которого возникает в процессе выработки стекла на плиту. Замена оксида олова на оксид сурьмы также способствует наводки, но такой состав при выработке остается бесцветным и нуждается в

(450°C). дополнительной термообработке 0 сложности происходящих процессов свидетельствует тот факт, что совместное присутствие в стекле оксидов олова и сурьмы той же концентрации также не приводит к мгновенному наведению окраски, то есть присутствие оксида сурьмы в данном случае тормозит эффект, создаваемый оксидом олова [136].

Уэйль высказал предположение о том, что диоксид олова выступает в качестве затравки, вокруг которой формируются наночастицы золота, как это происходит в кассиевом пурпуре [95]. Подобным свойством диоксид олова обладает и по отношению к другим металлам серебру, платине. Известно, что платину можно перевести в эфирный раствор, используя тетрахлорид олова, который растворим в эфире и способен удерживать платину в растворе [127].

Таким образом, в настоящее время можно считать общепринятым, что олово в стекле золотой рубин способствует нуклеации – образованию большого числа мелких коллоидных частиц золота, причем этот процесс протекает с большей скоростью. Косвенно это подтверждает и факты образования частиц, внутренняя оболочка которой состоит из золота, а внешний слой – из диоксида олова [145] (рис. 18). Такие частицы входят в состав кассиева пурпура. Современный интерес к такого рода микрообъектам связан с их использованием в качестве наноконденсаторов. В стеклах олово может как входить в состав наночастиц золота (на это указывают данные мессбауэровской спектроскопии), так и окружать наночастицы, тем самым стабилизируя их и препятствуя их дальнейшему росту.



наночастицы Au/SnO<sub>2</sub> [145].

Помимо этого, олово участвует и в восстановлении золота. Методом Мессбауэровской спектроскопии на ядрах <sup>119</sup>Sn показано, что до 4% олова в золотом рубине до начала наводки присутствует в виде Sn(+2), причем при наводке его концентрация в стекле уменьшается [142]. В промышленном боросиликатном Duran стекле марки  $82SiO_2 \cdot 12B_2O_3 \cdot Al_2O_3 \cdot 5(Na,K)_2O$ допированном оловом (200ppm Sn) по данным Мессбауэра 1% олова присутствует в виде Sn(+2) (изомерный сдвиг  $\delta = 2.46$  мм/с). Олову(IV) соответствует  $\delta = -0.2$  мм/с, что означает наличие на нем большей электронной плотности, чем в октаэдре  $[SnO_6]$  в  $SnO_2$  ( $\delta = 0$  мм/с) [103]. Факт присутствия части атомов олова в стекле в степени окисления +2 подтверждают и электронные спектры, в которых присутствуют три полосы s-р переходов: наиболее интенсивная при 206 нм, соответствуещая разрешенному  ${}^{1}S_{0} - {}^{1}P_{1}$  переходу и более слабые полосы запрещенных

переходов при 216 нм ( ${}^{1}S_{0} - {}^{3}P_{2}$ ) и 240 нм ( ${}^{1}S_{0} - {}^{3}P_{2}$ ). Переход d–s в олове(+4) происходит при 180 нм вблизи фундаментального края поглощения стекла Duran (175 нм) [146] (рис. 19).



Рис. 19. Спектр пропускания стекла Duran допированного и не допированного оловом. На рис. справа проведено вычитание фундаментального края [146].

Это свидетельствует об участии олова(II) в роли восстановителя в процессе наводки: Sn(+2) + 2Au(+1) = Sn(+4) + 2Au(0). Форма нахождения олова(II) в стекле неизвестна, но можно предположить, что такое участие сводится к электронному переносу с полиэдров олова(+2), например, пирамид [SnO<sub>3</sub>], на частицы Au<sup>+</sup>. Предполагается, что в редокс-процессе участвуют концевые атомы кислорода силикатной матрицы, несущие на себе отрицательный заряд. Конечным окислителем оказывается кислород, а олово выступает в роли катализатора:



Такой перенос оказывается более благоприятным, чем перенос с концевых атомов кислорода, реализуемый в отсутствие олова [147].

Комплексное использование метода мессбауэровской спектроскопии на ядрах олова-119 и золота-197 доказывает наличие тонкого взаимодействия между золотом и оловом в наночастицах [142]. Ядро такой частицы обогащено атомами олова, поэтому при низком содержании золота в стеклофазе преобладает процесс образования большого числа мелких наночастиц, а не их укрупнение. Помимо этого, атомы олова, находящиеся на поверхности наночастицы, уменьшают поверхностное натяжение на границе «наночастица-стеклофаза». Это дополнительно термодинамически стабилизирует мелкие наночастицы по сравнению с крупными. Заметим, что и в структуре золото-оловянных сплавов при достижении равновесия атомы олова стремятся расположиться на поверхности.

Долгое время считалось, что в процессе наводки все золото претерпевает восстановление, превращаясь сначала в отдельные атомы, из которых формируются наночастицы. В бессвинцовых стеклах даже после наводки часть золота сохраняется в степени окисления +1 в виде ионов, связанных с силикатной матрицей. Форма нахождения золота(+1) в стекле не зависит от исходных реагентов, использованных для введения золота и степени окисления золота в этих реагентах. Повторная плавка полученного рубинового стекла при 1400°С с последующим резким охлаждением вновь позволяет получить бесцветное стекло, которое вновь может быть наведено. Это свидетельствует об обратимости процессов: силикатная матрица способна стабилизировать как отдельные ионы Au(+1), так и наночастицы. Методом мессбауэровской спектроскопии авторам не удалось найти доказательства восстановления золота(I) до единичных атомов. Механизм восстановления до конца не изучен. Высказана гипотеза, что электроны, участвующие в восстановлении  $Au^{+1} + e^- \longrightarrow Au^0$ контролируют процесс роста наночастиц золота [147]. В отсутствие олова эти электроны переходят на золото с концевых атомов кислорода. Именно этот переход и является скоростьопределяющей стадией процесса восстановления. Действительно, если генерировать в стекле дополнительные электроны путем облучения его рентгеновскими или гамма-лучами при нагревании, процесс наводки происходит быстрее. На этом основаны методы гамма-, УФ- и рентгеновской литографии, позволяющие наносить на поверхность стекла изображения, наример, сетку из линий, расположенных друг от друга на расстоянии 5 мм. Для проявления этих изображений требуется дополнительная термообработка [148]. В присутствии некоторых ионов, выступающих в роли сенсибилизаторов (церий(+4)), окраска рубиновых стекол наводится быстрее, причем в тех местах, которые были подвержены УФ-воздействию [149]. В литий-силикатных стеклах, содержащих серебро и допированных церием, образующиеся наночастицы серебра вызывают направленную кристаллизацию силиката лития, что приводит к образованию стеклокерамики.

Об изменении структуры стеклофазы при введении в нее золота и олова свидетельствуют данные об аномальном увеличении электропроводности стекла золотой рубин по сравнению со стеклом аналогичного состава, не содержащего золота и олова [150]. Как показывают результаты измерений, ответственными за рост проводимости являются как атомы золота, так и олово. Проводимость оксидных стекол обусловлена движением однозарядных ионов (натрия), которые преодолевают активационный барьер величиной 0.55 – 0.8 эВ. Олово

благодаря высокой поляризуемости (по сравнению с кремнием) способствует понижению активационного барьера, что приводит к возрастанию подвижности ионов натрия. Благодаря наночастицам золота происходит рост молярного объема стеклофазы, а следовательно уменьшаются пространственные трудности на пути движения ионов, что также в свою очередь снижает активационный барьер.

#### 4.5.3. Влияние других микрокомпонентов на скорость образования НЧ золота

Выработка изделий из золотого рубина осложнена процессами наводки. В заводских условиях сваренное стекло вырабатывают сначала на цапки, отжигают и помещают в печь для наводки, а затем опять на отжиг. Выработку изделий проводят из уже наведенных цапок, которое можно нагревать до размягчения без потери окраски. При выработке изделия из ненаведенного золотого рубина (температура выработки 1000 - 1200°C), оно частично теряет прозрачность и приобретает коричневый цвет («печенка») [151]. Все это создает при работе некоторые трудности. Для упрощения технологии в 1970-е годы стали разрабатывать самонаводящиеся составы, в которых создаются условия для ускоренного образования и роста наночастиц золота. это достигается изменением вязкости стекла, снижением окислительного потенциала шихты, искусственным созданием активных центров, на которых происходит рост наночастиц. Установлено, что галогенид-ионы ускоряют процесс наводки, при введении их в шихту или в стекломассу в количестве 0.3 – 0.6% мол в виде натриевых или калийных солей [152]. Лучше всего действуют фтористые соли, хуже всего – хлористые. Более эффективным оказывается введение галогенидных солей в стекломассу, чем добавление их в шихту. Механизм их действия авторы связывают с их влиянием на понижение вязкости, а также с возникновением новых границ раздела фаз («жидкость-газ» и «жидкость-жидкость» при низкой растворимости в расплаве), на которых происходит образование зародышей наночастиц. Наличие ликвации в стекломассе, которая сохраняется только в расплаве, создает условия для процессов нуклеации, когда наночастицы формируются на границе двух жидких фаз. В 1964 г Н.Л. Каминской был получен патент на золотое рубиновое стекло состава 68.5 - 71% SiO<sub>2</sub>, 15.5 - 17.5% Na<sub>2</sub>O, до 2% K<sub>2</sub>O, до 2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 -4 % Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, 7 - 9% ZnO и сверх 100% шихты 0.04% SnO<sub>2</sub>, 0.014% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.01 – 0.02% Au. Это стекло наводится в окне печи во время выработки [153]. Интенсивность наводки мастер может регулировать, охлаждая или нагревая изделие.

Другим способом ускорить процесс наводки служит введение в стекло таких добавок, как оксид олова (см. выше), оксид сурьмы, оксид селена, а также ионов металлов [151]. Использование оксида мышьяка для наведения окраски свинцовых рубиновыых стекол, возможно, было известно венецианцам. Документально первым использовал его выходец из Алтаре Б. Перро, производивший рубиновое стекло на мануфактуре в Орлеане (привилегия 1668 г, исследованное стекло содержит 1.1% As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [154].

Сходную с мышьяком роль играет и сурьма. Роль сурьмы в процессе наведения окраски недавно была изучена в системе BaO-SrO-ZnO-SiO<sub>2</sub>, характеризующейся низким коэффициентом термического расширения [140]. При варке стекла в расплаве устанавливается равновесие между Au(+1) и Au(0), которое при охлаждении смещается в сторону металлического золота. Термообработка вблизи температуры стеклования приводит к росту наночастиц, а увеличение температуры – способствует их частичному растворению в стеклофазе, то есть уменьшению размеров. Это сопровождается смещением полосы пламонного резонанса влево

На Ленинградском заводе художественного стекла в 1960-е гг был разработан способ усиления наводки золотого рубина введением 0.5 г селена на 100 кг стекла. Селен вводили в шихту вместе с золотом в виде раствора в царской водке. При увеличении количества селена цвет стекла сдвигается в сторону темно-фиолетовых оттенков, что авторы объясняют ростом скорости образования наночастиц золота [155]. Известно, что стекло 11% масс Na<sub>2</sub>O, 6% K<sub>2</sub>O, 11% CaO, 1% PbO, 71% SiO<sub>2</sub>, содержащее 200 ppm золота и различное количество оксида селена(+4) (50 – 200 ppm) и угля (0.1 – 0.25% масс), наводится значительно быстрее. Окраска стекла зависит от времени его термообработки. Так, при содержании SeO<sub>2</sub> 100 ppm и 0.2% масс С при наводке (650°C) в течение 5 мин максимум плазмонной частоты наблюдается при 833 нм, при увеличении времени выдержки он смещается в длинноволновую область: 10 мин (730 нм), 20 мин (833 нм), 30 – 90 мин (569 нм), 150 – 180 мин (569 нм), 150 – 210 мин (540 нм), 240 мин (537 нм), 270 – 300 мин (533 нм) [156].

В работе М. Скорнякова рассмотрены условия быстрого наведения окраски золотого рубина, содержащего 55% SiO<sub>2</sub>, 27% PbO, 3% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 11% K<sub>2</sub>O и 4% Na<sub>2</sub>O. Показано, что процесс наводки ускоряется при введении марганца (в виде пиролюзита) [157], роль которого, повидимому, сводится к такому же переносу кислородав ходе редокс-процесса (Mn(+2)-Mn(+3)), которое осуществляют олово и мышьяк. Исследование влияния различных добавок на окраску золотого рубина было проведено компанием Glafo в рамках специального проекта [158]. Показано, что в присутствии оксидов олова, сурьмы, селена, а также ионов некоторых металлов (железа) процесс наведения окраски ускоряется. Некоторые из этих добавок изменяют окраску рубинового стекла. Так, было показано, что при введении оксида железа образуется рубин другого оттенка. Именно этот факт, объясняет на наш взгляд, например, почему рубин, который производил Иоганн Кункель в конце XVII века отличается по цвету от рубиновых стекол

других исторических эпох. Показано, что в составе рубинового стекла, найденного на месте завода на острове Pfaueninsel [159] содержится настолько много железа, что часть его выделяется из стеклофазы в виде кристаллов  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (общее содержание железа в стекле 0.18% в пересчете на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Вопрос о том, каким образом отдельные компоненты стеклофазы воздействуют на образование и рост наночастиц, до сих пор не изучен.

### 4.6. Окраска стекол наночастицами серебра

Наночастицы серебра в стеклах поглощают в областях более высоких энергий. Плазмонная частота в большинстве случаев лежит в области 410 нм, хотя может быть и 430 – 450 нм [95], стекло имеет желтую окраску. В промышленных стеклах данную окраску достигают иными, более доступными средствами (CdS, Ce-Ti, Fe-S). В художественном стеклоделии окраску стекол наночастицами серебра использовал Тиффани [160].

Наводку стекол, содержащих серебро, технологи предлагают проводить максимально долго при низкой температуре [93]. Для синтеза наночастиц серебра в стеклах в лаборатории обычно прибегают к УФ [161] или радиационной [162] активации, а также к термообработке в восстановительной атмосфере [163]. Образованию наночастиц предшествует возникновение кластеров серебра, имеющих как связи Ag-Ag, так и связи Ag-O с силикатной матрицей, структура которых находит параллели в низших оксидах серебра, таких как Ag<sub>6</sub>O<sub>2</sub> [164].

Увеличение температуры термообработки приводит к смещению пика плазмонного поглощения вправо вплоть до 450 нм. Интересно, что при температуре выше 500°С плазмон претерпевает обратное смещение. Данный факт авторы никак не комментируют.

Серебро вводят в современные фото- и термохромные составы [162]. Фотохромные свойства создают микрокристаллы галогенидов серебра, образующиеся в стеклофазе при термообработке. При действии УФ-облучения на поверхности этих кристаллов возникают наночастицы серебра подобно тому, как то происходит при действии света на серебряную фотопленку, что приводит к затемнению. Эта полоса поглощения исчезает при действии видимомго света, в результате чего стекло приобретает ту же окраску, что и «отбеливающий» свет.

В фотохромных составах процессы нуклеации активируются возникновением в стеклофазе пары электрон-дырка. С этой целью используют соединения церия, который поглощает дырку при помощи концевого атома кислорода:  $Ce^{3+} + hv \longrightarrow Ce^{3+}h + e^{-}$ 

Введение в стекло 0.1 – 0.5% мол диоксида селена приводит к появлению окраски сразу в процессе варки без вторичной термообработки. Интенсивность окраски определяется количеством SeO<sub>2</sub> [165]. Интересно, что в спектре поглощения стекол отсутствует плазмон в

59

области 410 нм, зато наблюдается интенсивная широкая полоса с максимумом при 280 нм, которую авторы связывают с образованием наночастиц Ag<sub>2</sub>Se диаметром 4.5 нм.

Сходное окружение и близкие размеры ионов натрия и серебра в стеклах облегчают ионный обмен, который используют для поверхностного окрашивания стекла. Допированием стекла KPS мышьяком, сурьмой, церием и оловом, удается добиться оранжевой или красной окраски поверхностного слоя толщиной до 30 мкм, вызванной наночастицами серебра [166]. Допанты выступают в роли восстановителей и способствуют образованию более крупных наночастиц и их агрегатов [167; 168]. В щелочных силикатных стеклах методом ионного обмена получены сферические наночастицы, состоящие из серебряного ядра и медной оболочки [169].

Красную окраску свинцовых стекол удается получить введением в них хлорида серебра. В этом случаю росту наночастиц способствуют хлорид-ионы, окраска не связана с фазовым разделением, на которое указывают авторы [170]. В боратных и фосфатных составах с меньшей вязкостью также образуются наночастицы серебра, придающие стеклу красный цвет [171].

Форма наночастиц серебра в стеклах может быть отлична от сферической. В работе [172], варьируя дозу облучения, температуру и время термообработки, удалось получить цветные стекла, окрашенные серебром в различные цвета от желтого до зеленых. Под действием облучения низкой энергии образуются частицы неправильной формы, а при действии пучком высокой энергии – сферические.

В составе  $15K_2O \cdot 15B_2O_3 \cdot 70Sb_2O_3$  наведение окраски происходит уже при выработке при 260°C [139]. В отсутствии допантов стекло имеет желтый цвет из-за s-р переходов в сурьме(+3).

Другой путь к изменению геометрии уже сформировавшихся наночастиц серебра размером 10 нм заключается в протягивании прутков уже наведенного оконного NCS стекла через узкую горячую зону. При этом наночастицы приобретают эллиптическую форму, выятгиваясь перпендикулярно направлению их сжатия [135]. Наночастицы золота в этих условиях деформируются слабее из-за большей величины свободной энергии поверхности (1.53 Дж/м<sup>2</sup> Ag, 1.82 Дж/м<sup>2</sup> Au, в объемной фазе при 298K) [173].

## 4.10. Дихроизм в стеклах. Кубок Ликурга

Под эффектом дихроизма понимают разную окраску стекол в проходящем и отраженном свете. Причиной этого может быть как различное поглощение веществом света в зависимости от его поляризации (собственно дихроизм или поляризационный дихроизм), так и избирательное рассеяние и поглощение света материалом. Оба эти явления приводят к одинаковому зрительному восприятию объекта, как имеющего различную окраску в проходящем и отраженном свете. В случае поляризационного дихроизма это объясняется законом Брюстера, согласно которому при попадании света на поверхность стекла или других диэлектрических изотропных сред под углом падения, отличным от нуля, отраженный и преломленный лучи оказываются частично поляризованными. В отраженном луче преобладают колебания, перпендикулярные плоскости падения, в преломленном луче – колебания, параллельные плоскости падения. Различное поглощение световой волны в зависимости от ее поляризации может объясняться ориентацией поглощающих диполей в веществе. За меру дихроизма обычно принимается отношение D =  $(K_{max} - K_{min})/(K_{max} + K_{min})$ ,

где  $K_{max}$  и  $K_{min}$  – наибольший и наименьший коэффициенты поглощения. Если речь идет о линейном поляризационном дихроизме, обычно используют  $D = (K_{\parallel} - K_{\perp})/(K_{\parallel} + K_{\perp})$ ,

где || и ⊥ направления поляризации определяются по отношению к преимущественному направлению поглощающих диполей. Помимо линейного, возможно существование эллиптического и кругового дихроизма, когда коэффициент поглощения излучения зависит от направления (правого или левого) эллиптической или круговой поляризации. Этот эффект был обнаружен в кристаллах кварца и других средах и назван эффектом Коттона [174].

В современной технике эффект, называемый дихроизмом достигают нанесением на стекло тонких диэлектрических плёнок с сильно различающимися показателями преломления, что приводит к селективному отражению (дихроичный фильтр). Это явление используют для фильтрации пространственных частот с целью улучшения качества изображений в различных областях электромагнитного спектра, включая видимую область [175], а также с целью достижения декоративных эффектов при декорировании зданий и в художественном стеклоделии. Заметим, что эффекты, получаемые при нанесении на стекло тонких пленок не относятся к истинному (поляризационному) дихроизму, т.к. объясняются селективным отражением и пропусканием света, связанными с его интерференцией в тонких пленках. Большим недостатком данной технологии создания фильтров является трудность нанесения множества чередующихся слоев одинаковой толщины, а также уязвимости покрытия, любое повреждение которого приводит к нарушению оптических свойств. В связи с этим важное значение имеет достижение эффекта дихроизма одновременным присутствием в стекле ионного красителя, включений второй стеклофазы, а также наночастиц благородных металлов. Впервые стекла с таким эффектом были получены в поздней античности. Самым знаменитым из них является кубок Ликурга.

Кубок Ликурга – римская диатрета, отлитая из NCS стекла и тщательно обточенная и отполированная на механическом станке [176]. Стекло кубка Ликурга имеет зеленый цвет в

отраженном свете и красный в проходящем. Помимо кубка Ликурга известно несколько других фрагментов диатрет, хранящиеся в Метрополитене, Британском музее, музее Корнинг, Национальном Археологическом музее в Мадриде, в Антикваруме на Римском форуме, фрагмент из Дюлюк Баба Тепези, а также диатреты из музеев Ирака, утраченная во время Иракской войны 2003 – 2011 г. Фрагмент дихроичного блюда был найден в 2009 г при раскопках в Александрии [177].

В 1965 году был проведен спектральный анализ фрагмента кубка Ликурга и определен его химический состав [178-180] (табл. 2, рис. 20). Более подробное исследование [3] позволило обнаружить в стекле кубка наночастицы диаметром 50-100 нм, состоящие из серебра и золота с соотношением 70:30. Содержание золота и серебра в стекле кубка Ликурга составляет 40 ppm Au и 300 ppm Ag, а во фрагменте диатреты из Британского музея 13 ppm Au и 2270 ppm Ag [3]. Также, в стекле кубка найдены аморфные каплевидные включения, которые были припи-саны второй фосфатной фазе, а также кристаллы хлорида натрия. Дихроизм кубка традиционно объясняют наличием в его составе наночастиц, состоящих из золота и серебра. Действительно, все исследованые в настоящее время фрагменты римских стекол с дихроизмом содержат оба эти металла, хотя и в разном соотношении. По распространенному мнению, наночастицы отражают зеленый свет, а поглощают красный. Однако ни «золотой рубин», ни рассмотренные выше стекла, содержащие биметаллические Ag-Au HЧ, не проявляют дихроизма. Причина необычных оптических свойств античных дихроичных стекол до настоящего времени не изучена.



Рис. 20. Фото кубка Ликурга в проходящем и отраженном свете (Британский музей).

Более поздние примеры художественного стекла с дихроизмом очень редки. Фрагмент дихроичного стекла византийского времени найден в Анатолии [181]. В тонком слое дихроизм проявляют изделия из венецианского халцедонового стекла, первое упоминание о котором относится к 1460 г. Изучение фрагмента этого стекла методом электронной микроскопии показало наличие в нем фазового разделения в виде включения капель стекла второй фазы и сферических core-shell наночастиц Cu-Ag [182]. Однако высокая степень заглушенности этих стекол не позволяет проявиться в них эффекту дихроизма в полной мере. Визуально более близки по оптическим свойствам кубку Ликурга группа сосудов в форме фляг, приписываемые мастерской Бернара Перро в Орлеане, но, возможно, имеющих и венецианское происхождение. Данные о составе и микроструктуре этих стекол отсутствуют.

Известны несколько примеров ренессансных витражных стекол конца XV в, обладающих дихроизмом [183].

Название предмета, ссылка		Кубок Ликурга [3]	Фрагмент диатреты, Duluk Baba [189] Tepesi	Фрагменты венецианского халцедонового стекла [182]				
Массовые доли, %	SiO <sub>2</sub>	73.5	65.3 ±0.2	70.3±0.6	82.7±0.5	68.5±0.5	67.0±0.5	69.7±0.2
	Na <sub>2</sub> O	13-15	$14.9 \pm 1.7$	16.4±0.6	3.1±0.4	16.3±0.4	14	17.9±0.4
	CaO	6.5	5.1	4.7	2.6	4.8	6.2	3.2
	K <sub>2</sub> O	0.9	1.5	3.6	2.3	4.1	4.8	3.3
	MgO	0.5-0.6	-	1.6	1.2	1.5	2	1
	$Al_2O_3$	2.5	3.6	1.5	5.6	1.5	1	1.2
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	2.7	0.5	0.5	0.7	0.6	0.5
	MnO	0.45	1.6	0.3	-	0.7	0.2	1.46
	$SO_3$	-	-	0.5	0.6	0.5	0.2	0.7
	$P_2O_5$	0.2	-	не опр	-	0.2	0.2	0.2
	SnO <sub>2</sub>	0.3	-	не опр	не опр	не опр	0.5	не опр
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04	-	-	-	-	-	-
	CuO	0.2	0.00625	0.5	0.2	0.5	0.4	0.2
	$B_2O_3$	0.1	0.04	-	-	-	-	-
	TiO <sub>2</sub>	0.07	-	-	-	-	-	-
	Cl	не опр	-	0.5	0.9	0.5	0.6	0.5
	PbO	<100	100	не опр	не опр	не опр	2.5	не опр
	BaO	не опр	310.8	не опр	не опр	не опр	не опр	не опр
	SrO	не опр	741.9	не опр	не опр	не опр	не опр	не опр
	Co	не опр	12.2	не опр	следы	следы	не опр	следы
	Th	не опр	15.4	не опр	не опр	не опр	не опр	не опр
	Ag	300	1700	не опр	не опр	не опр	не опр	не опр
	Au	40	53.56	не опр	не опр	не опр	не опр	не опр

Таблица 2. Составы исторических дихроичных стекол.

Отдельно рассмотрим стекла с поляризационным дихроизмом. На уровне структуры он может быть вызван взаимодействием света с анизотропными наночастицами, регулярно расположенными по отношению к падающему лучу. Это явление известно в фотохромных составах, где оно объясняется возникновением анизотроных агрегатов из атомов серебра субмикронного размера на поверхности частиц галогенидов серебра [184; 185]. Авторы [186-188] использовали NCS стекло с нанесенной на него серебряной протравой толщиной 6 мкм, окрашенной в желтый цвет наночастицами серебра диаметром 30 – 40 нм.

Представленный обзор показывает, что несмотря на обилие имеющихся в литературе данных, подробный анализ причин окраски исторических стекол проведен только на единичных примерах. Исторические составы представляют собой сложные многокомпонентные системы, в которых примесь может оказаться важной функциональной добавкой, влияющей на окраску материала. В большинстве случаев исследователь не знает, в каких условиях был получен тот или иной артефакт.

# **П.** Постановка задач исследования и структура работы

Анализ данных литературы показал, что окраска исторических стекол может быть вызвана целым рядом причин. Зависимость окраски силикатных стекол от состава и микроструктуры материала определяемых как макро-, так и микрокомпонентами, выявлена лишь в отдельных случаях[101; 190]. Сведения о химическом составе и микроструктуре русского художественного стекла в литературе отсутствуют, методики синтеза стекол с аналогичными оптическими свойствами не разработаны. В связи с этим в качестве проводимое исследование ставит своей целью не только выявление причин окраски исторических стекол, но и разработку подходов к направленному модифицированию окраски стекол в исследованных системах. Данные исследования имеют фундаментальное значение, так как объясняют функциональные исторических свойства материалов, синтезированных В эпоху, предшествующую промышленной революции или в самом ее начале. Помимо этого, они служат для решения следующих практически важных задач:

1) Разработка новых составов красных стекол для светофильтров,

2) Разработка составов силикатных стекол с эффектом дихроизма.

Первая из рассматриваемых задач приобретает актуальность в связи с возросшими экологическими требованиями, ограничивающими производство селено-кадмиевых стекол, традиционно использующихся для создания красных светофильтров. Используемые в настоящее время светофильтры КС10 – КС15 имеют резкий край пропускания в области 600(КС10) – 645(КС15) нм, обусловленный переходом через запрещенную зону в наночастицах сульфида-селенида кадмия. Точки, отвечающие координатам цвета этих фильтров, в цветовом

пространстве Cie-Lab лежат на одной прямой b\* = 0.3719а\* + 60.0845. Проведенный нами расчет показывает, что на эту прямую попадают и составы стекол, окрашенных наночастицами золота с максимумом полосы плазмонного резонанса при 530 – 540 нм.

Вторая задача актуальна в связи с отсутствием как лабораторных, так и промышленных рецептур варки силикатных стекол с эффектом дихроизма. В современной технике эффект, называемый дихроизмом достигают нанесением на стекло тонких диэлектрических плёнок с сильно различающимися показателями преломления, что приводит к селективному отражению (дихроичный фильтр). Это явление используют для фильтрации пространственных частот с целью улучшения качества изображений в различных областях электромагнитного спектра, включая видимую область [191], а также с целью достижения декоративных эффектов при декорировании зданий и в художественном стеклоделии. Заметим, что эффекты, получаемые при нанесении на стекло тонких пленок не относятся к истинному (поляризационному) дихроизму, т.к. объясняются селективным отражением и пропусканием света, связанными с его интерференцией в тонких пленках. Большим недостатком данной технологии создания фильтров является трудность нанесения множества чередующихся слоев одинаковой толщины, а также уязвимости покрытия, любое повреждение которого приводит к нарушению оптических свойств. Мы предлагаем исследовать стекла, дихроический эффект которых обусловлен их составом и объемной микроструктурой, а не селективным отражением специальным образом модифицированной поверхности. Здесь могут разрабатываться два подхода:

1) достижение эффекта дихроизма одновременным присутствием в стекле ионного красителя, включений второй стеклофазы, а также наночастиц благородных металлов (аналог стекла кубка Ликурга),

2) достижение поляризационного дихроизма путем образования в стеклах биметаллических наночастиц золота и серебра, форма которых отличается от сферической.

В качестве модельной системы, обладающей дихроизмом, мы рассматриваем Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>, в которой в области составов, богатых кремнеземом, имеется область фазового разделения. Известно [32], что при вторичной термообработке происходит выделение включений второй стеклофазы на основе SiO<sub>2</sub>, из которой со временем кристаллизуется кварц или кристобалит в зависимости от температуры, при которой происходит выдерживание образца. Стекло при этом теряет прозрачность, рассеивая большую часть входящего в него светового потока. Выбранная нами область составов  $0.1Na_2O-(0.1 - 0.2)CaO - 1.0SiO_2$  соответствует той части системы, в которой фазовое разделение происходит не через спинодальный распад, а путем зародышеобразования.

При отсутствии красителей рассеянный свет должен иметь синюю окраску, так как интенсивность рассеянного света растет с уменьшением длины волны. Для достижения эффекта дихроизма по первому подходу в стекло необходимо ввести (а) ионный краситель, который модифицирует окраску в отраженном свете и (б) наночастицы благородных металлов, концентрация которых должна быть достаточно велика, чтобы обеспечить избирательное поглощение той части светового потока, который идет на пропускание. В то же время, концентрация наночастиц должна быть достаточно мала, чтобы не повлиять на окраску обратно рассеянного света.

Таким образом для выполнения цели работы требуется решение следующих конкретных задач:

- Провести синтез стекол в системах Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> (NCS) и K<sub>2</sub>O-PbO-SiO<sub>2</sub> (KPS), допированных Fe, Cu, Ag, Au, а также серии стекол в системе M<sub>2</sub>O-PbO-SiO<sub>2</sub>, M = Li – Cs, допированных Cu,
- Изучить зависимость окраски стекол, допированных Си и Аи от состава стеклофазы, в том числе от природы щелочного металла,
- Изучить природу дихроизма в стеклах, содержащих наночастицы благородных металлов и различные микродобавки,
- 4) Использовать полученные данные для объяснения окраски исторических стекол,
- 5) Провести направленный синтез стекол, обладающих заданными оптическими свойствами

В соответствии с вышеизложенным, общую структуру работы можно представить следующим образом:

1) Изучение состава и микроструктуры исторических стекол,

2) Разработка методики синтеза стекол в системе K<sub>2</sub>O-PbO-SiO<sub>2</sub>, выбранной в качестве модельной на основе изучения исторических составов,

3) Разработка методики синтеза стекол в системе  $K_2O$ -PbO-SiO<sub>2</sub>, окрашенных медью(+2) и выявление причин изменения окраски в зависимости от состава,

4) Разработка методики синтеза стекол в системе  $K_2O$ -PbO-SiO<sub>2</sub>, окрашенных наночастицами золота и выявление причин изменения окраски в зависимости от состава и условий синтеза,

5) Разработка метода синтеза стекол в системе Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>, обладающих эффектом дихроизма, объяснение оптических свойств этих стекол на основе изучения их микроструктуры

# **III.** Экспериментальная часть

### III. 1. Реактивы, методы анализа и исследования

### III. 1. 1. Реагенты

В качестве исходных препаратов использовали кварцевый песок BC-050-1 (SiO<sub>2</sub> >99.8 %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.046%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.144%, влажность 0.01%, средний размер зерна 237 мкм), карбонат калия K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (х.ч.), нитрат калия KNO<sub>3</sub> (ч.д.а), карбонат натрия Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (х.ч.), карбонат кальция CaCO<sub>3</sub> (х.ч.), свинцовый сурик Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (ч.д.а.), соляную кислоту 36% HCl (ч.д.а), азотную кислоту концентрированную HNO<sub>3</sub> (ч.д.а), плавиковую кислоту HF (х.ч.), хлорную кислоту 70% HClO<sub>4</sub> (ч.д.а.), золото Au (99.9%), оксид меди CuO (ч.д.а), диоксид олова SnO<sub>2</sub> (х.ч.), оксид железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ч.д.а.), оксид кобальта CoO (х.ч.), оксид марганца MnO<sub>2</sub> (ч.д.а.), нитрат серебра AgNO<sub>3</sub> (х.ч.), оксид железа  $^{57}$ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (обогащение 95.8%), β-трикальций фосфат Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (ч.д.а.), карбонат лития Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (ч.д.а.), карбонат рубидия Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (ч.д.а.), нитрат цезия Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (ч.д.а.), оксид железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ч.д.а.), интрат лития LiNO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (ч.д.а.), нитрат рубидия RbNO<sub>3</sub> (ч.д.а.), нитрат цезия CsNO<sub>3</sub> (ч.д.а.), оксид железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ч.д.а.).

### III. 1. 2. Приборы и методы

Варка стекол проводилась в алундовых или платиновых тиглях емкостью 250 мл в электропечи LHT 02/17 LB (Nabertherm) с нижней загрузкой (нагревательные элементы MoSi<sub>2</sub>). Для закалки и вторичной термообработки использовали муфельную электропечь MF-5 (Nabertherm). Отжиг некоторых стекол в атмосфере водорода проводили в трубчатой печи RD 30/200/11 (Nabertherm). Кварц измельчали в ступочной мельнице Fritsch (рабочая поверхность из кубического ZrO<sub>2</sub>) до размера 100 – 140 меш (~ 100 – 150 мкм).

Дилатометрические измерения образцов проводили в политермическом режиме до T = 1000°C со скоростью нагрева 5°/мин в горизонтальном дилатометре DIL 402 C (Netzsch, Германия). Для этого использовали образцы с плоскопараллельными гранями размером 3±1 - 8±1 мм.

Спектры люминесценции регистрировали с использованием спектрофлюориметра Perkin-Elmer LS50B. В качестве источника возбуждения использовали ультрафиолетовый полупроводниковый лазер с длиной волны 405 нм, и ксеноновую лампу (OceanOptics) подключенную через монохроматор MicroPack.

Электронные спектры пропускания регистрировали на спектрометре Lambda 950 Perkin Elmer в диапазоне 200 – 1200 нм. Образец помещали на входе в белую сферу. Луч, проходя через образец, попадает в белую сферу, тем самым мы собираем и рассеянный свет. Это позволяет избежать влияния рассеяния на кривую поглощения. Для части образцов были записаны спектры пропускания и отражения. Полученный из них спектр поглощения, рассчитанный по формуле  $A = \frac{-lnT}{1-R}$ , где A - поглощение, T - пропускание, R - полное (зеркальное + диффузное) отражение, практически не отличается от записанного спектра поглощения. При обсуждении результатов в работе использованы спектры поглощения, а для непрозрачных образцов и спектры отражения. Шлифовку и полировку образцов для регистрации электронных спектров осуществляли на шлифовально-полировальном станке MP-2 (Laizhou Huayin Testing Instrument Co). Координаты цвета определяли в системе CIE-Lab по программе Color Master Viewer.

Вблизи фундаментального края поглощения наблюдаются два типа электронных переходов: прямые и непрямые. Для анализа энергий этих переходов рассчитывали коэффициент поглощения (α) по формуле [192]:

$$\alpha(\nu) = \frac{1}{d} ln \frac{l_0}{l},$$

где  $I_0$  и I это интенсивности падающего и проходящего света, соответственно, а d – толщина образца в метрах.

Для обоих типов электронных переходов справедлива формула:

$$\alpha(\nu)=\frac{B(h\nu-E_{opt})n}{h\nu},$$

где В – это постоянная величина, показатель степени *n* равен 2 для прямых и  $\frac{1}{2}$  для непрямых переходов, *hv* - энергия света в эВ,  $E_{opt}$  – ширина запрещенной зоны. Из графиков зависимости  $(\alpha hv)^{1/2}$  и  $(\alpha hv)^2$  от *hv* рассчитывали  $E_{opt}$  для прямых и непрямых переходов с помощью экстраполяции линейного участка соответствующего графика до пересечения с осью энергии. Энергию Урбаха  $\Delta E$ , характеризующую дефектность стекла и протяженность хвостов зоны проводимости и валентной зоны, находили из обратного коэффициента наклона прямой, описывающей линейный участок, по уравнению:

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{\Delta E}\right).$$

Изучение спектров диффузного отражения и поляризации отраженного света было выполнено на спектрометре LS-55 (Perkin Elmer) в диапазоне 200–900 нм, спектральная ширина

щелей 2.5 - 20 нм. Для исследования спектров в поляризованном свете использовали встроенные поляризационные фильтры.

*КР-спектры* регистрировали на спектрометре Renishaw InVia с возбуждением лазером с длиной волны 532 нм с разрешением 1-2 см<sup>-1</sup> в интервале 300 – 1400 см<sup>-1</sup>.

Показатель преломления стекол измеряли на рефрактометре ИРФ-22, в качестве иммерсионной жидкости использовали смесь иодистого метилена и 1-бромнафталина.

Микроструктуру образцов исследовали при помощи просвечивающего электронного микроскопа Libra 200 (Carl Zeiss) и растрового электронного микроскопа LEO Supra 50VP (Carl Zeiss). Для анализа поверхности использовали сканирующий зондовый микроскоп Nanoeducator II. Образцы готовили методами шлифовки и полировки с использованием алмазных паст, а также травлением поверхности 5%-ной плавиковой кислотой в течение 1 - 5 мин. Проводимость поверхности образцов обеспечивалась вакуумным напылением углерода на установке 01МЭ-7-004 "Оратория 9". В некоторых случаях прибегали к стандартному методу фокусированного ионного пучка (ФИП) с дополнительным напылением золота (Au), что позволило минимизировать дрейф при пробоподготовке образцов.

ИСП-МС и ИСП-АЭС. Пробоподготовку проводили с использованием системы автоклавного вскрытия МКП-05 НПВФ ("АНКОН-АТ-2", Россия) партиями, состоящими из анализируемых образцов и контрольных образцов. Навески стекла массой 0.1 – 0.5 г растворяли методом кислотного вскрытия. Для этого их помещали в тефлоновые реакционные емкости автоклавов, добавляли 0.1 мл раствора содержащего по 8 мкг/дм<sup>3 145</sup>Nd, <sup>161</sup>Dy и <sup>174</sup>Yb, 0.5 мл 70% HClO<sub>4</sub> и 2 мл 40% HF. Реакционные емкости закрывали крышками и герметизировали. Автоклавы помещали в электронагреватель и выдерживали 1 час при 160°С, 2 час при 180°С и 1 час при 200°С. После охлаждения автоклавы открывали, полученные растворы переносили в полиэтиленовые бюксы, добавляли 0.2 мл раствора, содержащего 10 мг/дм<sup>3</sup> In (внутренний стандарт при масс-спектральных измерениях), разбавляли деионизованной водой до 10 мл. В качестве контрольных образцов в тефлоновых реакционных емкостях проводили описанные выше процедуры без образца. Конечные растворы использовали как контрольные. Для ИСП-МС и ИСП-АЭС использовали одни и те же растворы, но с различной степенью разбавления. Полученный при вскрытии навески раствор с концентрацией основных компонентов 0.01 -0.001М, для проведения ИСП-АЭС не разбавляли. Для определения микрокомпонентов методом ИСП-МС использовали разбавление в 100 – 10000 раз в зависимости от содержания элемента в стекле.

В процессе кислотного вскрытия стекол катионы металлов, содержащиеся в стекле, переходят в раствор в виде аква-ионов или фторидных комплексов. Хлорная кислота создает сильно кислотную среду, а фторид-ионы выступают в роли лигандов, координирующих ионы металлов. Кремнезем, представляющий собой основу силикатных стекол, полностью растворяется с образованием гексафторосиликатов, гидролиз которых, приводящий к образованию кремниевых кислот начинается лишь при pH > 3.5 [193]. Таким образом, вскрытие в сильнокислой среде приводит к количественному переводу кремния в раствор. Однако, при проведении кислотного вскрытия в открытой системе значительная часть кремния улетучивается в виде тетрафторида. Учитывая высокую летучесть этого вещества, потери кремния оказываются неизбежными и при автоклавном вскрытии. Поэтому точное содержание кремния в стеклах находили по разности. С целью проверки полученных значений содержания кремния для части образцов было параллельно проведено щелочное вскрытие с карбонатом натрия. Полученный твердый остаток выщелачивали водой, а затем по каплям добавляли к нему 1М HNO<sub>3</sub> до полного растворения. При кипячении полученного раствора происходило осаждение кремниевой кислоты, которую определяли гравиметрически. Предложенный в литературе метод вскрытия с использованием тетрабората лития в случае свинцовых составов не оказался эффективным. Его заменили нагреванием порошка стекла с трехкратным количеством (по массе) карбоната натрия.

Содержание макрокомпонентов (Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Pb) в образцах определяли методом ИСП-АЭС на спектрометре ICAP-61 (Thermo Jarrell Ash, США). Определение проводили при стандартных параметрах работы спектрометра: выходная мощность генератора 1200 Вт; отраженная мощность <5 Вт; уголковый распылитель; расход плазмообразующего потока аргона 18 л/мин; расход вспомогательного потока аргона 0.6 л/мин; расход вспомогательного образца 1.5 мл/мин; высота зоны наблюдения плазмы 14 мм. Содержание микрокомпонентов определяли методом ИСП-МС на спектрометре X-7 (Thermo Scientific, США). Определение проводили при следующих параметрах работы X-7: выходная мощность генератора 1250 Вт, распылитель концентрический PolyCon, кварцевая охлаждаемая (3°C) распылительная камера, расход плазмообразующего потока Ar 13 л/мин, расход вспомогательного потока Ar 0.9 л/мин, расход потока Ar в распылителе 0.89 л/мин, расход анализируемого образца 0.8 мл/мин, разрешение 0.8М. Основные параметры процедуры измерения масс-спектров: режим работы детектора двойной (счет импульсов и аналоговый); режим сканирования - обзорный (Survey Scan) и по точкам (Peak Jumping). Определение элементов в образцах проводили количественным методом с использованием

эталонных растворов, содержащих от 1 до 500 мкг/л определяемых элементов. Для увеличения точности определения элементов использовали внутренний стандарт - барий и стронций. Содержание этих элементов в пробах предварительно было определено атомно-эмиссионным методом. Обработку масс-спектров и расчеты содержания элементов в пробах проводили с программного обеспечения масс-спектрометра. Содержание использованием микрокомпонентов в образце рассчитывали как среднее значение, измеренное по их изотопам. Предел обнаружения (ПО) рассчитывали по формуле  $\Pi O = C_i + 3s$ , где  $C_i$  - среднее значение содержания изотопа і при измерениях контрольных образцов; s - стандартное отклонение для изотопа і при измерениях контрольных образцов. Для элементов с несколькими изотопами использовали величину ПО, найденную для наиболее распространенного изотопа. Относительное стандартное отклонение для всех элементов не превышало 0.3 при измерении содержания этих элементов до 5ПО и не превышало 0.15 при измерении содержания > 5ПО. Результаты анализа исторических стекол приведены в таблице 3, а составы стекол, синтезированных в ходе выполнения работы – в табл. 10, 15-17, 23, 27 в разделе "Обсуждение результатов".

Спектры EXAFS, XANES получены на станции «Структурное материаловедение» Курчатовского источника синхротронного излучения. Источником синхротронного излучения служит поворотный магнит с полем 1.7Тл. Энергия электронов в накопителе 2.5 ГэВ, средний ток около 70 мА. Это позволяет получить спектр синхротронного излучения с критической энергией излучения 7.3 кэВ, спектральным потоком  $x*10^9$  фот/сек-мрад вблизи максимума спектра и ДАЛ=10, расходимость пучка -0.03 мрад при 10 кэВ. Для монохроматизации используется монокристаллический монохроматор с вырезом типа «бабочка» (channel-cut) со сменными кристаллами Si(III) и Si(220), используемыми в диапазонах энергий 4.5+18 кэВ и 10+30 кэВ соответственно с разрешением ДМ, ~ 2.4x10 и 1.4X10"4 при 10 кэВ. Измерения спектров поглощения рентгеновских лучей (EXAFS/XANES) проводились по стандартной методике [194] с использованием медной фольги, оксида меди(I) и оксида меди(II) в качестве внутренних стандартов.

*Рентгенофазовый анализ* проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX-2500, излучение Со Кα. Расчет теоретических рентгенограмм проводили в программе CCDC Mercury.

*Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА)* шлифов стекол проводили на двухлучевом электронном микроскопе Verse 3D, в режиме низкого вакуума (30 Па).

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР). Измерения проводились на ЭПРспектрометре X -диапазона ( $v \approx 9.1 \text{ GHz}$ ) Varian E-4. Измерения температуры осуществлялись с помощью платинового датчика сопротивления (50  $\Omega$  при 0°C) с точностью ±0.5 К. Для описания реальной формы линии использовали несколько сигналов от различных парамагнитных центров. Симуляцию спектров изолированных ионов Cu<sup>2+</sup> проводили по аналогии с работой [195] с использованием пакета EasySpin [196].

Мессбауэровские спектры поглощения получали на экспрессном мессбауэровском спектрометре MC1104EM производства ЗАО «Кордон» (г. Ростов-на-Дону). В качестве источника  $\gamma$ -излучения использовали мессбауэровские источники производства ЗАО «РИТВЕРЦ» (г. Санкт-Петербург), содержащие 57Со в матрице металлического родия с активностью 1 мКи. Для получения спектров слабо измельченные образцы в пластиковой ковете помещали в вакуумируемый криостат. Съемку спектров с качеством не менее 50 для разрешения в 1024 точки каждого образца проводили при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Точность термостатирования образцов составила ±4 град при комнатной температуре и +/-1 при температуре жидкого азота. Математическую обработку экспериментальных мессбауэровских спектров проводили для спектров в высоком разрешении (1024 точек) с использованием программы SpectRelax. В качестве внутренних стандартов использовали  $\alpha$ -Fe и станнат бария BaSnO<sub>3</sub>.

*Рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию* проводили на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos Analytical), AlKa mono с нейтрализатором. Энергия пропускания – 160 эВ (обзорный), 40 эВ (спектры высокого разрешения).Калибровку осуществляли по компоненте C1s – 285.0 эВ.

Релеевское и мандельштам-бриллюэновское рассеяние света (РМБР) исследовали на установке, принципиальная схема которой описана в [197]. В качестве диспергирующего использовали трехпроходной интерферометр Фабри-Перо элемента с резкостью интерференционной картины 35 и дисперсией 2.51 см<sup>-1</sup>. Рассеяние возбуждалось одномодовым He-Ne лазером ( $\lambda = 632.8$  нм, мощность 50 мВт) с поляризацией луча вертикально плоскости рассеяния. Все измерения проводились в 90°-ной геометрии рассеяния. Ошибка определения скорости гиперзвука не более 2%. Отношение Ландау-Плачека определяли как отношение интегральной интенсивности центральной компоненты и интегральной интенсивности компонент Мандельштам-Бриллюэна. Образцы для РМБР готовили в виде шлифованных и полированных цилиндров диаметром 4 – 10 мм, высотой 5 – 7 мм.
Номер		1	1	2	2	í	3		4	5	6	7
Описание		бирюзовая	смальта	розовая	смальта	розовая	смальта	бирюзовая	смальта	опаловая смальта	бирюзовая смальта	бирюзовая смальта
Эл-т Li Be	ПО, мкг/г 0,02 0.04	9,7 <∏O	19 < ПО	12,4 < ПО	11,5 0,18	11,2 0,13	12,5 < ПО	19,7 0,72	18,5 0.6	4,4 0.51	3,6 ≤∏O	11,3 <ПО
B Na	8	38637	45492	87247	73722	15186	13676	4190	3882	2470	2355	16457
Mg Al Si	2 7	2038 1216	2057 1276	389 15962	356 14936	1000 821	1627 1159	1220 1573	1164 1631	1647 706	1357 1426	1382 1250
P S	21 128	1084 1480	1270 1361	< ПО 440	< ПО 1040	< ПО 665	2624 < ПО	17330 2523	17772 2498	13793 935	10921 2767	2370 747
K Ca	12 226	83921 22968	95389 24205	5010 4601	4604 2608	27045 25520	59951 45903	69458 49106	74212 45684	99161 42856	96458 34619	38062 14572
Sc Ti	0,3 1	< ПО 253	< ПО 260	<ПО 137	< ПО < ПО	< ПО < ПО	< ПО < ПО	< ПО < ПО	< ПО < ПО	0 146,1	< ПО < ПО	< ПО 85,6
V Cr	0,9 0.5	7,9 3,2	< ПО < ПО	< ПО < ПО	4,5 < ПО	< ПО < ПО	< ПО < ПО	<ПО 16.6	4,6 < ПО	0	4,3 < ПО	< ПО < ПО
Mn	0,2	160	190	9931	10021	489	760	5695	5622	2961	381	95,1
Fe Co	8 0,4	1846 3,5	1816 5,3	2517 1,5	2122 < ПО	1030 < ПО	952 < ПО	901 137	817 134	0	1026	1216 2,2
Ni	0,8	42,8	39,8	< IIO	12,2	10,2	<ПО 227	64,6 225	40	0	96,5 27282	14,8
Zn	0,8 0,9	25034 96,1	26089 45,8	45,7	56	108	227	235 324	229 298	2041 34	57382 67,9	49,5
Ga	0,2	< 110	< IIO 20.4	< IIO	< IIO	< IIO	< IIO	< 110 6687	< 110 7154	0	< IIO	< 110
Se	0,1 0,7	< ΠΟ	20,4 < ПО	< ПО	59,4 <ПО	< ПО	< ПО	< ПО	<ПО	0,9	<ΠO	< ПО
Rb	0,8	41,5	42,6	3	< 110 28	79,8	108	52,4	54,6	55,4	56,5	19,9
Sr Y	0,1	1,8	1,9	42,7	38 1,5	0,35	51,9 <ПО	3,9	96,2 3,8	3,5	2,3	80,3 0,88
Zr	0,2	70	76,7	7	4,9	5,6	10,3	< IIO	8,1	18,1	2,3	28
Nb Mo	0,2 0,1	< 110 16,3	0,59 17,2	< 110 1,4	< ПО < ПО	< ПО < ПО	< 110 2	< 110 5,6	< 110 5,6	0 7,9	< 110 16	< 110 4,4
Rh	0,1	< <u>ПО</u>	< <u>ПО</u>	< ПО	< <u>Π</u> Ο	< 110	< 110	< <u>Π</u> Ο	< <u>ПО</u>	Ó	< <u>Π</u> Ο	< <u>Π</u> Ο
Pd Ag	0,1 0,09	< 110 1,6	< 110 5,5	< 110 0,8	< ПО < ПО	< 110 1,2	< 110 4,7	< 110 5,6	< 110 6,2	0,12	< 110 5,2	< 110 5,1
Cď	0,02	< ПО	< <u>Π</u> Ο	0,7	< ПО	< ПО	< ПО	1,1	0,95	0	< <u>П</u> О	< 110
Sn Sb	0,4 0.04	21,5 164	14,9 175	37 297	645 175	1367 222	1120 78.7	<11O 1669	< 110 4604	0,38 35.8	< 110 1446	3,9 589
Te	0,04	< ПО	< ПО	<ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	0	< ПО	< ПО
Cs Ba	0,003	<ПО 131	<ПО 128	0,15 76 7	<ПО 72	0,43 57	0,51 76 3	0,21 582	0,19 562	0,16 156	<ПО 312	< ПО 93
La	0,02	7,7	5,8	1,6	3,6	< ПО	< ПО	8	7,4	6,4	7,9	2,2
Ce Pr	0,04	13,3	12,1	4,9 0.36	5,2 0.4	0,75 < ПО	4,6 < ПО	12,8	12,2	13,9 14	11,5	4,7 0.46
Nd	0,002	4,7	1,2	1,6	1,6	< ПО	0,86	4,9	5	5,6	4,4	1,3
Sm Fu	0,02	0,84	0,78	0,29 < 110	0,29	< 110	< 110	1,2	0,88	0,95	0,64	0,31
Gd	0,04	0,69	0,12	< ПО < ПО	0,55	< ПО < ПО	< ПО < ПО	0,25	0,12	0,95	0,57	0,27
Tb Dv	0,002	0,08	0,075	<ПО < ПО	0,29	< 110 < 110	< 110	0,14	0,12	0,15	< IIO 0.41	< IIO 0.1
Но	0,005	0,39 < ПО	0,068	< ПО < ПО	0,25 < ПО	< ПО < ПО	< ПО < ПО	0,55	0,08	0,73	0,41 <ПО	о,1 < ПО
Er Tm	0,002	0,21	0,16	< 110	0,14	< ПО < ПО	< ПО < ПО	0,42	0,36	0,37	0,24	0,09
Yb	0,008	0,25	< ПО < ПО	< ПО < ПО	0,16	< ПО < ПО	< ПО < ПО	0,28	0,37	0,043	0,25	< ПО < ПО
Lu	0,002	< ПО	0,028	< IIO	< ПО	< IIO	< IIO	< ПО	< <u>Π</u> Ο	0,048	< <u>Π</u> Ο	< 110
Hf Ta	0,07	1,65 <ПО	1,6 <ПО	< ПО < ПО	< ПО < ПО	< ПО < ПО	< ПО < ПО	0,23 <ПО	< ПО < ПО	0,4 0	< ПО < ПО	0,56 <ПО
W	0,04	< 110 110	0,4	0,79	< <u>Π</u> Ο	0,59	< ПО	< 110	0,36	1,2	< 110	< 110
Re Ir	0,01	< ПО < ПО	<ПО <ПО	<ПО <ПО	< ПО < ПО	< ПО < ПО	<ПО <ПО	<ПО <ПО	< ПО < ПО	0	< ПО < ПО	<ПО <ПО
Pt	0,005	< IIO	< <u>Π</u> Ο	<ПО	< <u>Π</u> Ο	0,39	0,33	<ПО	< <u>Π</u> Ο	0	< <u>Π</u> Ο	< ПО
Au Tl	0,02 0.002	0,36 0.15	<ПО 0.13	<ПО 02	< ПО 0 57	13,4 1 1	22,8 0.2	< ПО 0 80	< ПО 0 76	0	< ПО 0 95	<ПО 11
Pb	0,2	40058	37769	176758	181378	355987	207459	245450	246393	1009	267502	374676
Bi Th	0,1	0,7	2,5	8,7 < TO	8,1 0.33	2,8	5,4	1,8 < TO	2 < TO	0,11	3,3 < TO	2,5
U	0,01	0,31	0,39	0,32	0,33	0,71	0,17	0,75	0,76	0,3	0,35	0,29

# Таблица 3. Состав образцов 1 - 40, по данным ИСП-МС.

Номер	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Описан ие	бледно- фиолетовая смальта	синяя смальта	темно- зеленая смальта	зеленовато- коричневая смальта	зеленовато- желтоватая смальта	зеленая смальта	кобальтовая смальта	оранжевая смальта	коричнево- красная смальта	молочно- белая смальта	молочно- белая смальта
Эл-т	11.6	116.1	22.4	11.2	9.4	12.5	15.1	15.1	14.4	3.8	18
Be B	<по <ПО	< ПО	22,4 <ПО	0,17	0,23	<по < ПО	0,36	<по < ПО	<ΠO	S,8 <ПО	4,8 <ПО
Na	11963	22685	13800	13777	3608	12755	3101	8747	4335	1495	2107
Mg	1180	2527	1008	1131	1330	795	1476	1582	1840	632	853
Al	2481	1591	1759	3343	9634	550	1279	8710	1297	686	1145
P	7530	1204	3252	427	3317	2319	5179	3494	493	6384	7005
S	$< \Pi O$	2253	$< \Pi O$	1421	2476	851	1660	614	1459	1202	590
K	50531	100061	40790	41530	20661	23853	79755	47645	131621	34776	45960
Ca	43450	22338	16431	26122	14344	23288	49708	24300	19655	32444	40280
SC Ti	< 110 230	< 110	< 110 268	< 110	< 110 377	< 110 < 110	< 110	< 110 230	< 110 214	< 110 < 110	< 110 < 110
V	< <u>10</u>	14.3	< < ПО	<ПО	3.1	<ПО <ПО	<ПО	<ПO	2.4	< ПО < ПО	< ПО < ПО
Cr	< 110	7,2	< ПО	< 110	13,8	< 110	< ПО	< IIO	< ́ПО	< 110	< 110
Mn	3861	187	81,3	376	367	625	1217	2328	138	548	575
Fe	1103	1635	1368	1436	8499	477	1110	14227	3987	477	745
Co	145 68 4	4,8	2,9 < TO	101,3	30,6 40.7	< 110 2828	562 400	41,2	3,8 10.0	< 110 8 0	< 110 < 110
Cu	68.4	14824	46964	19283	1581	18101	99.3	145775	169	50.1	107
Zn	106	103	634	123	381	35	50,3	272	21,3	14,4	< ПО
Ga	1	$< \Pi O$	$< \Pi O$	0,8	2	$< \Pi O$	< 110	$< \Pi O$	< 110	< 110	$< \Pi O$
As	15810	41,2	5148	752	1844	1105	15562	564	15,4	10172	12092
Se Ph	< 110 88 3	< 110 58 4	< 110	< 110 60.0	< 110 28.6	< 110 51.2	< 11O 174	< 110	< 110 65 7	< 110 70.7	< 110 88 3
Sr	85.8	174.7	23,0 70.5	63.3	28,0	29.1	62.8	52,0 66.8	138	54.1	59.8
Ŷ	1	1,9	0,9	2,2	3,3	0,33	2,5	2,8	1,6	0,76	< ПО
Zr	19	67,6	22,8	12,1	22,3	$< \Pi O$	10,4	15,3	57,5	$< \Pi O$	13,1
Nb	0,47	< 110	< IIO	< IIO	< IIO	< IIO	< 110	< 110	< IIO	< IIO	< IIO
Mo Rh	1,4 < TIO	15,6 < ПО	6,1 < ∏O	< 110 < 110	2,7 < TO	< 110 < 110	4,6 < ∏⊖	9,4 < ∏O	14,4 < TO	< 110 < 110	1,2 < ΠΟ
Pd	< 110 < 110	< 110 < 110	< ПО < ПО	< 110 < 110	< ПО < ПО	<Π0 <Π0	< ПО < ПО	< ΠΟ < ΠΟ	<Π0 <Π0	< IIO < IIO	<ΠO <ΠO
Ag	16,5	< ПО	82,7	20,8	11,2	11,1	8,2	37,7	2,7	1,3	11,2
Cd	< 110	$< \Pi O$	< 110	0,95	<ПО	$< \Pi O$	<ПО	$< \Pi O$	$< \Pi O$	$< \Pi O$	< 110
Sn	4,8	100	507	1,3	85,3	48,3	2,4	102	2581	21,8	6,6
Sb Te	7688 < ∏O	465 < ∏O	385 < TO	4239 < ΠΟ	20600 < ΠΟ	6/95 < ПО	149 < ΠΟ	935 < TO	132 < TO	830 < ∏O	495 < ∏O
Cs	0.52	< ПО < ПО	< ПО < ПО	0.44	0.42	0.28	0.98	0.79	0.18	0.34	0.46
Ba	696	141	125	291	235	61	208	223	120	66	78,9
La	1,9	9,5	2,5	3,1	8,9	0,73	$< \Pi O$	6,4	5,3	0,84	2,3
Ce	2,8	12	4,6	5,5	12,1	0,76	1,7	12,9	11,3	2,7	3,5
Pr Nd	0,33 < TO	1,1	0,51 < ∏O	0,6	1,3	< 110 < 110	0,23 < ∏O	1,2	1,2	0,27 < ∏O	0,37
Sm	0.26	0.69	0.34	2.5	1.03	<Π0 <Π0	0.7	0.78	0.7	0.18	0.17
Eu	< 110	< ПО	< ПО	0,52	0,2	<ПО	0,19	< ПО	0,1	< ПО	< ПО
Gd	< 110	0,66	< 110	1,4	0,82	$< \Pi O$	0,66	0,8	0,53	0,19	0,19
Tb	< IIO	< IIO	< IIO	0,063	0,1	< IIO	0,073	< IIO	< IIO	< IIO	< IIO
Dy Ho	< 110 < 110	0,41 < ∏O	< 110 < 110	< 110	0,5	< 110 < 110	< 110	0,48 < ∏O	0,21 < ∏O	< 110 < 110	< 110 < 110
Er	< IIO < IIO	0.2	<ПО <ПО	0.19	0.38	<ПО <ПО	0.2	1	0.17	<ПО <ПО	<ПО <ПО
Tm	< 110	< 110	< ПО	< ПО	< ПО	< 110	<ПО	$< \Pi O$	< ПО	< 110	< 110
Yb	< 110	0,21	< ПО	< 110	0,28	< ПО	< ПО	0,22	0,15	< ПО	< ПО
Lu	< IIO	< IIO	< IIO	0,03	< IIO	< IIO	< IIO	< IIO	< IIO	< IIO	< IIO
пі Тя	< 110 < 110	1,7 < ΠΟ	< ПО < ПО	< 110 < 110	0,39 < ПО	< 110 < 110	< ПО < ПО	< ПО < ПО	1,5 < ΠΩ	< 110 < 110	< ΠΟ
W	1.2	< ПО < ПО	3.8	< IIO < IIO	<ПО <ПО	0.35	2.65	< ПО < ПО	<ПО <ПО	<ПО <ПО	<ПО <ПО
Re	< no	< TO	< 110	< <u>n</u> 0	< ПО	< ПО	<ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< IIO
Ir	< 110	< 110	< <u>Π</u> Ο	< <u>Π</u> Ο	< <u>Π</u> Ο	< <u>Π</u> Ο	< ПО	< 110	< <u>Π</u> Ο	< <u>Π</u> Ο	< <u>Π</u> Ο
Pt	< IIO	< IIO	< IIO	< IIO	< IIO	< IIO	< IIO	< IIO	< IIO	< 110	< IIO
AU Tl	< 110 1	< 110 0.16	< 11O 1 1	< 110 1 1	< 110 1 8	< 110 1 2	< 110 0.67	< 110 0 248	194 0.16	1,4 1.5	< 110 0 346
Pb	338370	26973	401264	385320	480730	383805	216679	241757	34932	422913	347365
Bi	8,6	2	3,9	3,3	447	2,8	203	10,8	1,3	2,1	2,6
Th	0,25	0,62	0,3	0,29	0,58	< 110	0,23	< 110	0,55	< ПО	< 110
U	1,21	0,82	0,42	0,37	0,98	0,41	24,8	1,2	0,29	0,2	0,19

Номер	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
Описание	опаловая смальта	коричневая смальта	розовая смальта	коричневая смальта	голубая смальта	свроз. смальта	пурпурная смальта	голубое стекло	янтарное стекло	голубовато е стекло	голубое стекло
Эл-т											
Li	6,5	9,9 0.76	3,8	11,9	14,6	21,9	179	18,3	7	34,8	453
В	< 110	0,76	0,17	0,4	< 110	< 110	< 110	1,/	0,62	0,25	0,38
Na	10987	2723	5486	22100	1480	17799	22307	7067	3003	11911	11819
Mg	1755	1867	1352	2060	957	1146	1550	3369	811	3715	5853
Si	1321	3296	1520	/021	1001	250600	256600	2952	10544	2120	4041
Р	4321	14762	5947	2579	18177	7828	< 110	21426	301	22047	18492
S V	982 70544	2543	2252	562 86484	2454	1729	< 110 42852	1466	590 16642	1447	801
к Са	24718	44642	32020	80484 49194	42517	53085	43835	73703	3439	76566	86260
Sc	< 110	< 110	< 110	< 110	< 110	< 110	< 110	0	0	0	0
Ti	149	103	< IIO	400	< IIO	152	81,1	343	464	280	585
V Cr	< 110 < 110	7,9 162	< ПО < ПО	9.6	< ПО < ПО	4,8 < ПО	< ПО < ПО	20,3	0	14,4	18
Mn	147	7709	1507	1240	427	868	769	12044	327	728	2240
Fe	1345	4270	842	3519	3505	1149	839	5383	4886	2017	2331
Co	4,7	333	3,8	194	130	< IIO	< IIO	2,7	2,5	64,7	6,7 25 4
Cu	98.2	2476	314	31499	39611	49.2	376	411	393	12696	23,4 8754
Zn	23,7	142	62,6	92	77,1	< <b>П</b> О	< 110	46,2	11,2	50,6	130
Ga	< 110	1,5	< IIO	1,7	< 110	< 110 2020	< 110 10 10	2,9	4	0	0
As Se	12274 < ΠΟ	3/41 < ΠΩ	317 < TIO	3628 < TIO	3146 < ПО	3038 < ПО	10454 < ПО	24,7	12,2	6582 0	3476
Rb	42,8	55,9	46,7	104	97,9	83,9	71,9	69,1	38	97,4	105
Sr	132	157	89,2	106	74,9	85	45,3	186	47	258	358
Y 7r	1,4	5,3	2,7	3,6	3,2	1,5	< IIO	8,9 10.2	3,7	6,4 7.4	8,1
Nb	43,7 <ΠΟ	5,9 <ПО	< ПО < ПО	<ΠO	3,4 <∏O	о,о <ПО	< ПО < ПО	0	2.4	0	0
Мо	9,1	9,5	7,5	1,17	10,8	< IIO	<ПО	11,5	0	12,9	5,7
Rh	< IIO	< <u>Π</u> Ο	< IIO	< IIO	< 110	< IIO	< <u>Π</u> Ο	0	0	0	0
Pd Δσ	< 110 2 8	< 110 6 5	< ПО < ПО	< 110 13 3	< 110 4 7	< 110 7 1	< 110	0 37	0 43.2	0 78	0 31
Cď	<ΠO	1,7	< ПО < ПО	0,17	ч,/ <ПО	< ПО	< <u>Π</u> Ο	0,17	0,4	0,70	0
Sn	3,4	< ÎO	$< \Pi O$	2,7	$< \Pi O$	706	5721	0	38,9	0	0
Sb	280	2833	614	8040	395	832 < IIO	299	81,9	357,3	434	217
Cs	< ПО < ПО	0.23	< ПО < ПО	< HO 0.66	0.27	0.51	0.49	0.51	0.77	0.59	2.5
Ba	120	1141	151	495	525	129	68,5	377	186,1	350	448
La	3,7	9	5	4,6	8,1	2	1,7	9,7	7	12	13,6
Ce Pr	8,5 0.84	13,1	11	7,6 0.86	15,6	3,6 0.43	3	20,6	14	25,8	29,3
Nd	2,5	5,8	4	2,3	5,7	о,ч5 <ПО	о,4 <ПО	2,5 9,2	5,1	2,34 9,5	11,1
Sm	0,58	1,27	0,77	0,58	1,1	$< \Pi O$	$< \Pi O$	2,1	0,87	1,7	2
Eu	< IIO	0,11	0,1	0,09	0,14	< IIO	< IIO	0,35	0,3	0,36	0,46
Th	0,43 <ΠΟ	0.17	0,7	0,39	0,82	< ΠΟ < ΠΟ	< ΠΟ < ΠΟ	0.32	0,80	0.23	0.27
Dy	0,13	1	0,42	0,17	0,44	< ПО	< ПО	1,8	0,79	1,3	1,6
Ho	< 110	0,19	0,1	0,087	0,12	< 110	< <u>Π</u> Ο	0,34	0,14	0,22	0,29
Er Tm	0,15 < IIO	0,56 < ∏O	0,3 < ∏O	0,26	0,34 < ∏O	< 110 < 110	< 110 < 110	0,92	0,88	0,66	0 103
Yb	0,12	0,47	0,22	0,050 <ПО	0,32	< ПО < ПО	< ПО < ПО	0,12	0,00	0,61	0,72
Lu	< ПО	< ПО	< ПО	0,04	< ПО	$< \Pi O$	$< \Pi O$	0,105	0,077	0,095	0,11
Hf T-	0,79	< IIO	< IIO	< IIO	< IIO	< IIO	< IIO	0,13	1,9	0	0
Ta W	< 110 < 110	< 110 0.42	< 110 < 110	< 110 0 34	< ПО < ПО	< 110 < 110	< 110	3	0,16	0	0
Re	<ПО	< ПО	< IIO	< IIO	< ПО	< ПО	< ПО	0	0	0	0
Ir	< <u>Π</u> Ο	< <u>Π</u> Ο	< <u>Π</u> Ο	< <u>Π</u> Ο	< <u>Π</u> Ο	< <u>Π</u> Ο	< 110	0	0	0	0
Pt	< 110 < 110	< IIO < IIO	< 110 0.40	< 110 0.58	< EO	<ПО 28 5	1,1 48 1	0	0	0	0
Tl	0.93	0.88	1	0.5	0.045	20,5 0.35	+0,1 0.39	0.11	1.6	0.044	0.26
Pb	275307	246975	323843	173518	8141	240560	270342	13734	569508	4083	1583
Bi	1,4	6,9	2,7	3	5,2	3	107	< 0.1	1,5	5,7	0,64
Ih I⊺	0,37	< 110 0 94	< 11O 0 42	0,37	< 110 0 52	< ПО < ПО	< ПО < ПО	0,61	2,6	0,13	0,83
0	0,4-	0,74	0,74	0,04	0,04		110	1,4	0,01	0,04	0,02

Номер	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
Описание	кобольтое стекло	синее стекло	темно- зеленое стекло	синее стекло	желто- зеленое стекло	желтое стекло	марглицевое стекло	кобальтовое стекло	подвес	стакан б/ц	стакан кр
Элемент											
Li	20,7	124,2	12,1	56	11,6	5,2	7,7	24,6	1,8	6,2	7,7
Be	0,58	< 110	< 110	< 110	< 110	< 110	0,71	1,34	< 110	0,088	<ПО
Na	16229	54585	512	3560	2931	358	84845	1312	2802	5643	13810
Mg	2371	6126	613	1377	1097	332	1427	1961	392	884	366
AÌ	3460	3037	3025	1515	3093	8373	2970	3695	568	552	663
Si	1754	1074		(02	70//	. 10	270	1207	1140	1051	41.4
P S	1/54	10/4 < ΠΩ	< ПО < ПО	692 605	/866 < ∏O	< 110 < 110	270	4327	252	1051 947	414 < ΠΩ
ĸ	97469	110703	28735	104975	70047	2431	9232	119244	139643	110176	112307
Ca	20329	35501	6674	14813	49698	1084	55821	22853	56564	68602	24506
Sc	$< \Pi O$	$< \Pi O$	$< \Pi O$	$< \Pi O$	$< \Pi O$	$< \Pi O$	$< \Pi O$	$< \Pi O$	$< \Pi O$	$< \Pi O$	$< \Pi O$
Ti	249	336	279	221	79,1	551	344	286	136	39,9	37,4
V Cr	< 110 < 110	< 110 < 110	< 110 < 110	< 110 < 110	< 110 < 110	< 110 < 110	188	/,2 < TO	5,6 2 4	3 15	< IIO
Mn	282	402	333	156.4	956	57.6	10379	12300	2,4	514	918
Fe	3381	2793	1747	1048	927	3648	984	2262	231	154	238
Co	1449	18,6	116	6,2	2	2,4	6,6	393	< 110	< ПО	< 110
Ni	1564	32	$< \Pi O$	19,6	$< \Pi O$	26,6	9727	112	4,4	$< \Pi O$	$< \Pi O$
Cu	281	27045	< IIO	23576	72,8	249	518	961	3,1	7,1	14,7
Zn	3/4 < TO	82	< 110 < 110	62,4	21,5	< 110 1 8	46	152	П,7 < ПО	4,8 < TO	< IIO
As	8456	75 5	159	< 110 646	1738	45.3	2, <del>4</del> 751	2,3 5426	3644	1270	6472
Se	< IIO	< ПО	<ПО	< ПО	< IIO	<ПO	< ПО	< IIO	<ПО	< IIO	< ПО
Rb	97,6	48,5	25,1	45,2	124	9,1	10,3	98,1	98,7	140	77,3
Sr	162	269	45	95,4	82,5	15,5	36,3	191	42,3	29	12,9
Y Zr	6,9	2,8	2,8	1,3	0,92	3,2	4,3	6,5	0,67	0,67	0,38
Nh	02,0 < ΠΩ	10,2 < ΠΩ	55,0 < ПО	0.57	0,9 < ПО	55,5 0.61	82,5 < ПО	01,7 < ΠΩ	0.35	0,82	2,5 < TO
Mo	24.9	11.4	1.8	10.8	0.85	2.3	1.1	6.5	2.6	2.3	1.3
Rh	< IIO	<ПО	< ПО	< ПО	< ПО	< <u>Π</u> Ο	<ПО	< ПО	< <u>Π</u> Ο	< <u>Π</u> Ο	< IIO
Pd	$< \Pi O$	$< \Pi O$	$< \Pi O$	$< \Pi O$	$< \Pi O$	$< \Pi O$	$< \Pi O$	$< \Pi O$	$< \Pi O$	$< \Pi O$	$< \Pi O$
Ag	3,6	11,3	14	36	1,3	9,8	< IIO	3,8	< IIO	< IIO	0,83
Ca Sn	< IIO 15.2	< 110	< 110	< 110 720	< 110	0,8	< 110 < 110	< 110 < 110	< 110	< 110	< 110 766
Sh	316	439	2167	626	1070	1068	875	4988	2.8	1,5	4
Te	< ПО	<ПО	<ПО	< ПО	< ПО	<ПО	< ПО	<ПО	< <u>п</u> о	<ПО	< 110
Cs	1,55	$< \Pi O$	< 110	$< \Pi O$	0,73	0,82	0,19	0,46	0,15	1,3	0,62
Ва	670	193	307	98,3	101	43,3	184	1925	23,5	36,7	57,8
La	8,1 10.5	5,1	5,8	3,7	1,3	6,3	4,9	8,8	0,72	0,59	0,4
Pr	10,5	9,2	11,2	0.8	2,0	13,4	13	10,2	0.19	0,75	0,37
Nd	4,1	< NO	<ПО	< <u>Π</u> Ο	< ПО	2,2	4,8	7	0,58	0,45	< NO
Sm	1,16	0,63	0,85	0,44	0,19	0,69	1,1	1,5	0,11	0,1	$< \Pi O$
Eu	0,2	0,12	< ПО	0,07	< 110	0,1	0,14	0,17	< 110	< 110	< 110
Gd	1,4	0,47	0,39	0,31	< 110	0,5	0,9	1,5	0,12	0,1	< 110 < 110
	0,21	0,085 < ПО	< ΠΟ < ΠΟ	0,063 < ПО	< 110 < 110	0,12 < ΠΩ	0,14	0,2	0,019	0,022	< 110 < 110
Но	0.26	0.086	<ПO <ПО	0.042	< ПО < ПО	0.12	0,16	0.23	0.024	0.018	< ПО < ПО
Er	0,69	< ПО	< ПО	< ПО	< ПО	0,31	11,6	0,64	0,077	0,05	0,04
Tm	$< \Pi O$	$< \Pi O$	$< \Pi O$	$< \Pi O$	$< \Pi O$	$< \Pi O$	$< \Pi O$	$< \Pi O$	$< \Pi O$	$< \Pi O$	$< \Pi O$
Yb	0,62	< IIO	< IIO	< IIO	< 110	< IIO	0,4	0,52	0,09	0,04	0,03
Lu Hf	< 110 1 47	0,038	< 110 < 110	0,021	< 110 < 110	0,043	< 110	< 11O 1 7	0,014	0,007	< IIO
Ta	<ΠO	< ΠΟ < ΠΟ	< ΠΟ < ΠΟ	<ΠO	< 110 < 110	$< \Pi 0$	< <u>-</u> ΠΟ	<ΠO	0,38	0,15	< IIO
W	1,8	0,57	3,6	1	0,92	0,25	14,2	2,4	0,25	5,44	12,2
Re	< ÎO	< ПО	< ́ПО	$< \Pi O$	<́ПО	< ПО	< П́О	< <b>Î</b> O	< ПО	<́ПО	< 1 О
Ir	< <u>Π</u> Ο	< <u>Π</u> Ο	< <u>Π</u> Ο	< <u>Π</u> Ο	< 110	< <u>Π</u> Ο	< <u>Π</u> Ο	< <u>Π</u> Ο	< <u>Π</u> Ο	< 110	<ПО
Pt	< IIO	< <b>П</b> О	< IIO	< IIO	< <u>Π</u> Ο	< <u>Π</u> Ο	< <u>Π</u> Ο	< <u>Π</u> Ο	< <u>Π</u> Ο	< <u>Π</u> Ο	0,18
Au Tl	< 11O 0.50	< 11O 0.052	< 11O 1 A	0,22	< 11O 1 1	< 11O 1 5	< 11O 0.039	< 11O 0.40	< 110 0.0072	0,3	201
Ph	107518	7427	480117	323568	350723	510607	1087	145275	2512	18.4	41.2
Bi	1190	3,4	2,7	3,4	1,3	1,9	0,44	4,8	0,32	1,3	2,6
Th	0,92	0,3	0,78	0,44	< 110	1,8	1	1,2	< ПО	< 110	< NO
U	82,7	2,26	0,31	0,5	0,36	0,67	1,2	1,5	0,42	0,92	1

*Компьютерное моделирование.* Размеры наночастиц золота и золота-серебра определяли при помощи расчетов по теории Ми методом компьютерного моделирования. Поляризуемость α сферической частицы, характеризующая ее отклик на внешнее электромагнитное поле, рассчитывается по формуле

$$\alpha = 4\pi r^3 \frac{\varepsilon_{\rm p} - \varepsilon_{\rm h}}{\varepsilon_{\rm p} + 2\varepsilon_{\rm h}},$$

где  $\varepsilon_p$  - диэлектрическая проницаемость частицы, r - ее радиус,  $\varepsilon_h$  - диэлектрическая проницаемость среды (стекла),  $\varepsilon_h = n_D^2$ . Величину  $\varepsilon_p$  находят, используя модель Друде-Зоммерфельда. Зависимость  $\varepsilon_p$  от частоты света  $\omega$ , который поглощает частица ( $\lambda = hc/\omega$ ), выражает формула

$$\varepsilon_p(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_{bulk}\omega},$$

где  $\omega_p$  - частота колебаний плазмы в куске золота,  $\gamma_{\text{bulk}}$  - обратное время релаксации плазмонных колебаний в металле ( $\gamma_{\text{bulk}} = 1/\tau$ ). Параметры для уравнения Друде-Зоммерфельда для серебра брали из Параметры для ближней области спектра брали из [198], для золота при моделировании длинноволновой (500 нм и выше) части спектра из [199], для коротковолновой из [200]. Расчет спектра (зависимости  $\sigma(\lambda)$ ) проводили по формуле

$$\sigma = \frac{2\pi c}{\lambda} Im\alpha,$$

где σ - сечение поглощения, с - скорость света в вакууме, *Im*α - мнимая часть поляризуемости. Интенсивность поглощения *I* определяли по закону Бугера-Ламберта-Бера:

 $I = \sigma \text{Nl},$ 

где N - концентрация наночастиц в среде (стекле), l - длина оптического пути.

Расчет для сферических частиц с оболочкой. Для расчета дипольной поляризуемости сферы с оболочкой использовали формулу

$$\alpha = r_1^3 \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_h)(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1) + \beta(\varepsilon_h + 2\varepsilon_1)(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_h)(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1) + 2\beta(\varepsilon_1 - \varepsilon_h)(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)},$$

где  $\varepsilon_1$  - диэлектрическая проницаемость оболочки,  $\varepsilon_2$  - диэлектрическая проницаемость ядра,  $\beta$  - отношение объема ядра к полному объему частицы ( $\beta < 1$ ):

$$\beta = \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^3,$$

где r<sub>2</sub> - радиус ядра, r<sub>1</sub> - радиус частицы [201].

На языке программирования C++ была составлена программа, которая для заданных  $\varepsilon_h$ , а также диэлектрических проницаемостей ядра и оболочки наночастицы рассчитывала спектр. Полученный спектр сравнивали с экспериментальным и подбирали радиусы наночастиц,

соответствующие экспериментальным данным. С этой целью экспериментальный спектр разделяли на гауссовы компоненты, выделяли из него гауссовы компоненты плазмона. Из положения максимума плазмонного пика определяли  $\beta$  - соотношение объемов ядра и частицы, а из высоты гаусса - радиус ( $I \sim r^3$ ).

Расчет для эллиптических частиц с оболочкой. Поляризуемость эллипсоида с оболочкой рассчитывали из предположения равенства поляризуемости по двум направлениям ( $\alpha_X = \alpha_Y$  и  $\alpha_Z$ ) по формулам

$$\begin{split} \alpha_X &= \frac{r_1^3 r_3}{3} \frac{(\varepsilon - \varepsilon_h) \left[ \varepsilon + (\varepsilon_C - \varepsilon) \left( L_1^{(0)} - f L_1^{(1)} \right) \right] + f \varepsilon (\varepsilon_C - \varepsilon)}{\left[ \varepsilon + (\varepsilon_C - \varepsilon) \left( L_1^{(0)} - f L_1^{(1)} \right) \right] \left[ \varepsilon_h + (\varepsilon - \varepsilon_h) L_1^{(1)} \right] + \varepsilon (\varepsilon_C - \varepsilon) f L_1^{(1)}}; \\ \alpha_Z &= \frac{r_1^3 r_3}{3} \frac{(\varepsilon - \varepsilon_h) \left[ \varepsilon + (\varepsilon_C - \varepsilon) \left( L_0^{(0)} - f L_0^{(1)} \right) \right] + f \varepsilon (\varepsilon_C - \varepsilon)}{\left[ \varepsilon + (\varepsilon_C - \varepsilon) \left( L_0^{(0)} - f L_0^{(1)} \right) \right] \left[ \varepsilon_h + (\varepsilon - \varepsilon_h) L_0^{(1)} \right] + \varepsilon (\varepsilon_C - \varepsilon) f L_0^{(1)}}, \end{split}$$

где  $\mathcal{E}_{\rm C}$  - диэлектрическая проницаемость ядра,  $\varepsilon$  - диэлектрическая проницаемость оболочки,  $L_0^{(0)}, L_0^{(1)}, L_1^{(0)}, L_1^{(1)}$  - геометрические факторы для сплошных сфероидов, f - отношение объема ядра к объему всей наночастицы:

$$f = \frac{r_{1\,\rm sgpa}^2 r_{3\,\rm sgpa}}{r_1^2 r_3}$$

где  $r_{i \, я \partial p a}$  - радиусы ядра,  $r_i$  - радиусы наночастицы [201]. В спектре эллиптической частицы базовая линия плазмона аналогична плазмону сферической частицы. Из-за разных поляризуемостей появляется вторая линия в коротковолновой или длинноволновой области в зависимости от того, сплюснутая частица или вытянутая. Из суммарного объема всей частицы определялась интенсивность I, а от степени деформированности эллипса - расстояние между двумя максимумами, а от соотношения радиуса оболочки и радиуса ядра зависит положение базовой линии. На языке C++ была составлена программа, которая для трех радиусов и диэлектрической проницаемости рассчитывает зависимость спектр. Радиусы подбирали таким образом, чтобы расчетный спектр соответствовал экспериментальному.

Атомное отношение Ag : Аи в сферических наночастицах определяли по формуле

$$n(Ag): n(Au) = \left(\frac{r_1 + r_2}{r_1}\right)^3 - 1$$

Для эллиптических частиц использовали формулу

$$n(Ag): n(Au) = \frac{(r_1 + r_{Ag})(r_2 + r_{Ag})(r_3 + r_{Ag}) - r_1 r_2 r_3}{r_1 r_2 r_3}.$$

## III. 2. Методики синтеза

В работе представлен синтез 6 серий стекол (таблица 4). Серии 2 и 4 различаются разным количеством оксида меди.

$\mathcal{N}_{\underline{o}}$	Тип	Краситель	Компоненты шихты	
серии	системы		Основные компоненты	добавки
1	KPS	нет	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , KNO <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	нет
2	KPS	Cu(+2)	$K_2CO_3$ , $KNO_3$ , $SiO_2$ , $Pb_3O_4$	CuO
3	MPS*	Cu(+2)	M <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> *, MNO <sub>3</sub> *, SiO <sub>2</sub> , Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	CuO
4	KPS	Cu(+2)	$K_2CO_3$ , $KNO_3$ , $SiO_2$ , $Pb_3O_4$	CuO
5	KPS	Au	$K_2CO_3$ , $KNO_3$ , $SiO_2$ , $Pb_3O_4$	H[AuCl <sub>4</sub> ], SnO <sub>2</sub>
6	NCS	Fe(+2)/Fe(+3),	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , CaCO <sub>3</sub>	$Fe_2O_3$ , $Ca_3(PO_4)_2$ ,
		Ag, Au		H[AuCl <sub>4</sub> ], AgNO <sub>3</sub>
Ψ <b>λ</b> ( Τ '	C			

Таблица 4. Серии стекол, синтезированных в работе.

\* M = Li - Cs

## III.2.1. Составление шихты и варка стекол в системе KPS (серии 1, 2, 4, 5)

Во всех случаях кварцевый песок предварительно измельчали в ступочной мельнице в течение 30 мин. Для синтеза стекол в системе KPS шихту составляли из сурика, кварцевого песка, нитрата и карбоната калия. При этом 20% калия вводили в форме нитрата, а остальные в форме карбоната. Для синтеза стекол серий 2 и 4 в уже готовую тщательно перемешанную смесь вводили краситель - оксид меди – и вновь гомогенизировали (таблица 5).

Для синтеза стекол серии 3 использовали шихту, состоящую из кварцевого песка, свинцового сурика, карбоната и нитрата щелочного металла (таблица 6). Шихту составляли таким образом, что мольные доли M<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub> и PbO в стекле в пределах серии не менялись. Карбонат и нитрат брали в таком соотношении, что 20% щелочного металла вводилось в форме нитрата, а остальное – в форме карбоната. Подготовка шихты и введение красителя осуществлялась по способу, описанному выше для серии 2.

Для синтеза стекол серии 5 поступали следующим образом. Сначала готовили раствор золотохлористоводородной кислоты. Для этого к точно отвешенному количеству золотой фольги в химическом стакане приливали примерно 0.5 мл "царской водки", полученной смешением одного объема концентрированной азотной и трех объемов концентрированной соляной кислот. Для увеличения скорости реакции, реакционную смесь аккуратно нагревали на водяной бане, избегая испарения раствора до полного растворения металла. Полученный

N⁰	Масса ко	мпоненто	в шихты,	Г						
	Основные	е компоне	нты		Добавка*					
	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Серия 2	Серия 4	Серия 5			
					CuO	CuO	Au**	SnO <sub>2</sub>		
1	69.333	10.179	3.725	8.875	0.500	-	0.017	0.040		
2	60.668	10.179	3.725	17.749	0.501	2.000;	0.017	0.041		
						8.001				
3	55.886	10.173	3.734	27.611	0.500	-	0.017	0.040		
4	43.333	10.179	3.727	35.494	0.498	-	0.017	0.039		
5	34.667	10.178	3.724	44.400	0.502	-	0.017	0.042		
6	30.338	10.178	3.724	48.853	0.500	-	-	-		
7	26.006	10.179	3.725	53.391	0.501	-	-	-		
8	21.676	10.177	3.725	57.917	0.500	-	-	-		

Таблица 5. Состав шихты для синтеза стекол серий 1, 2, 4, 5.

\* в стеклах серии 1 добавка не вводилась

\*\* вводилась в виде раствора H[AuCl<sub>4</sub>]

N⁰	Металл	Масса комп	Масса компонентов шихты, г										
	(M)	Основные н	компоненты			Добавка							
		SiO <sub>2</sub>	M <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	MNO <sub>3</sub>	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	CuO							
1	Li	117.037	12.241	6.961	59.917	3.846							
2	Na	115.211	17.285	4.737	58.982	3.786							
3	K	111.773	21.866	5.467	57.222	3.630							
4	Rb	98.346	39.237	8.837	50.348	3.231							
5	Cs	95.225	43.917	8.978	48.750	3.129							

Таблица 6. Состав шихты для синтеза стекол серии 3.

раствор добавляли в фарфоровую чашку с предварительно отвешенным количеством измельченного кварцевого песка и перемешивали. Чтобы избежать потерь золота, стакан промывали небольшим количеством дистиллированной воды, которую также вводили в кварцевый песок. Затем полученную смесь оставляли для высушивания на воздухе, а потом высушивали ее в сушильном шкафу при 60°С. Затем к сухому кварцевому песку добавляли остальные компоненты, а затем вводили в него диоксид олова в расчете на 100 г готовой смеси.

Полученную шихту в неглазурованной фарфоровой чашке помещали в муфельную печь на 4 часа при температуре 500 - 750°С, которую подбирали для каждого состава, ориентируясь на температуру размягчения стекла. Фритту извлекали из фарфоровой чашки и измельчали в ступочной мельнице в течение 15 мин.

Шихту помещали в алундовый тигель, заполняя не более двух третей его объема, чтобы избежать вытекания стекла из тигля за счет газовыделения в процессе варки. Закрытый тигель помещали в электропечь. Тигель с шихтой за 1 час нагревали до 800°С, затем за 3 часа нагревали до 1400°С, выдерживали при этой температуре 4 часа, после нагревали до 1450°С за 15 мин и выдерживали при этой температуре 30 мин. Горячую печь открывали, тигель вынимали и вырабатывали стекло на чугунную плиту, предварительно нагретую в муфельной печи при 520°С. Плиту со стеклом помещали в муфельную печь на отжиг в течение 5 минут при 400-520°С в зависимости от состава стекла. Температуру отжига выбирали так, чтобы она была на 10 - 20°С ниже T<sub>d</sub>. Алундовые тигли после варки повторно не использовали.

Состав стекла за счет улетучивания компонентов отличался от рассчитанного по составу шихты. Составы стекол приведены в табл. 10, 15-17, 23. Пример расчета шихты и состав стекла приведен в таблице 7.

	Ш	ихта, осно	Добавки (сверх 100%)				
	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	сумма	SnO <sub>2</sub>	Au
Масса шихты, г	60.668	10.179	3.725	17.749	92.321	0.041	0.017
Расчетный состав стекла, масс % оксидов	70	10	)	20	100		
Расчетный состав стекла, мол % оксидов	84.9	8.44		6.52	100		
Расчетный состав, масс % элементов	32.6	8.9	7	18.55			
Масс % элементов, ИСП-МС/АЭС	33.79	7.9	7.93			0.034	0.007
Реальный состав стекла, масс % оксидов	71.72	9.56		18.72		0.043	0.007
Реальный состав стекла, мол % оксидов	86.56	7.3	6	6.08			

Таблица 7. Исходная шихта и состав стекла 5 20 (K<sub>2</sub>O·0.83PbO·11.76SiO<sub>2</sub>).

## III.2.2. Составление шихты и варка стекол в системе NCS (серия 6)

Шихту для варки стекол в NCS-системе (серия 6) готовили на основе измельченного кварца, карбонатов натрия и кальция (табл. 8, 9). Шихту тщательно перемешивали. В готовую шихту сверх 100% вводили микрокомпоненты - оксид железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, β-трикальций фосфат Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> нитрат серебра, а в некоторых случаях – оксиды марганца и кобальта. Введение золота осуществляли по способу, описанному выше.

N⁰	Масса ко	мпоненто	в шихты, г					
	Основны	е компоне	НТЫ	Добавка*				
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Au	AgNO <sub>3</sub>	$Ca_3(PO_4)_2$	CoO
1	73.500	22.420	11.150	1.505	0.008	0.047	0.435	-
2	73.500	22.400	11.150	1.500	0.008	0.047	0.435	-
3	73.500	22.401	11.151	1.505	0.020	-	0.435	-
4	73.500	22.399	11.150	1.500	-	0.047	0.435	-
5	73.500	22.400	11.150	1.500	0.008	0.047	-	-
6	73.500	22.400	11.150	-	0.008	0.047	0.435	-
7	73.500	22.400	11.150	1.502	0.008	0.048		0.453
8	24.500	7.473	3.717	9.220	0.003	0.016	0.145	-

Таблица 8. Состав шихты для синтеза стекол серии 6.

Полученную шихту помещали в неглазурованную фарфоровую чашу, предварительно выдержанную в плавиковой кислоте для снятия глазури, утрамбовывали пластиковым шпателем и ставили в электропечь при температуре 800°С на 5 часов. Полученную фритту перемалывали в ступочной мельнице и помещали в алундовый или платиновый тигель, заполняя не более двух третей его объема. Открытый тигель помещали в электропечь. Тигель с шихтой за 1 час нагревали до 800°С, затем нагревали далее до 1500°С в течение 2.5 часов. Варку при этой температуре осуществляли в течение 2 часов. Горячую печь открывали, тигель вынимали и вырабатывали стекло на чугунную плиту с ограничителями. Затем стекло помещали в муфельную печь на отжиг в течение 10 минут при 520°С. Для очистки платиновых тиглей от остатков стекла в них засыпали порошок иодида калия и нагревали в печи до плавления. Затем горячий тигель помещали в холодную воду [241].

	Ши	хта, основ	ные		Добавки (сверх 100%)			
	к	омпонент	Ы					
Компоненты шихты	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$Ca_3(PO_4)_2$	Au	AgNO <sub>3</sub>	
Оксиды в стекле	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$P_2O_5$	Au	Ag	
Масса шихты, г	73.5	22.42	11.15	1.5	0.435	0.0081	0.047	
Расчетный состав								
стекла, масс %	76.64	13.67	6.83	1.64	0.21	0.009	0.031	
оксидов*								
Расчетный состав						1	L	
стекла, мол %	78.92	13.63	7.45					
оксидов								
Расчетный состав,	36 162	10 258	4 880	1 107	0.092	0.009	0.031	
масс % элементов	50.102	10.230	<b>н.000</b>	1.107	0.072	0.007	0.051	
Масс % элементов,	OCHORA	11.070	5.17	1 1 5 1	0.127	0.002	0.026	
ИСП-МС	оспова	11.070	5.17	1.1.51	0.127	0.002	0.020	
Реальный состав								
стекла, масс %	74.9	14.920	7.235	1.645	0.290	0.002	0.026	
оксидов								
Реальный состав				Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.626				
стекла, мол %	77.22	14.79	7.99	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0.124				
оксидов					$Al_2O_3$	0.588		

Таблица 9. Исходная шихта и состав стекла 6 1 (CaO·2.00Na<sub>2</sub>O·10.33SiO<sub>2</sub>).

# III.2.3. Воспроизведение исторических образцов

В ходе работы было проведено воспроизведение образца **21**, представляющего собой усть-радицкую смальту розового цвета. Состав шихты был рассчитан исходя из данных ИСП-МС и ИСП-АЭС с учетом возможного улетучивания некоторых компонентов (PbO 10%, K<sub>2</sub>O, 8%, Na<sub>2</sub>O 10%, Au 60%). Шихта имела состав: SiO<sub>2</sub> 42.067 г., Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 23.110 г., CaCO<sub>3</sub> 12.469 г., K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 4.621 г., Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 3.744 г., Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 3.118 г., KNO<sub>3</sub> 1.691 г., Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.000 г., MnO<sub>2</sub> 0.104 г., Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.110 г., SnO<sub>2</sub> 0.011 г., AgNO<sub>3</sub> 0.001 г., Au 0.005 г. Варку стекла проводили в режиме, описанном в III.2.1. Рассчитанный состав, незначительно отличается от состава исторического образца (номер **21**). Воспроизведение стекла кубка Ликурга (образец 6\_0) было проведено с использованием литературных данных о его составе. Шихту составляли из SiO<sub>2</sub> 73.500 г., Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 22.400 г., CaCO<sub>3</sub> 11.150 г., MgO 0.601 г., Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 0.435 г., K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1.300 г., Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.500 г., Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.500 г., Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.302 г., CuO 0.040 г., MnO<sub>2</sub> 0.550 г., Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 0.205 г., H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0.175 г., TiO<sub>2</sub> 0.070 г., SnO<sub>2</sub> 0.010 г., AgNO<sub>3</sub> 0.047 г. Золото (0.008 г) вводили в виде раствора золотохлористоводородной кислоты. Варку стекла проводили в платиновом тигле. Состав полученного образца приведен в табл. 27. По аналогичной методике были получены стекла с последовательным исключением микрокомпонентов в ряду: MgCO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, MnO<sub>2</sub>, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, AgNO<sub>3</sub>, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AgNO<sub>3</sub>, Au.

#### III.2.4. Вторичная термообработка

От выработанного стекла при помощи алмазного стеклореза отделяли небольшой кусок, который помещали в предварительно нагретую муфельную печь. Образец вынимали из печи через заданное время. Для проведении обжига в восстановительной атмосфере использовали трубчатую печь, в которую помещали кварцевый реактор. Водород получали с использованием генератора водорода. В реактор помещали стекла и нагревали их в токе водорода/аргона (4 : 1 об) до 400°C. Затем водород вытесняли аргоном и охлаждали.

# **IV. Обсуждение результатов**

#### IV.1. Анализ исторических стекол

В данном разделе представлен анализ 40 исторических стекол, из них три образца стекла середины XIX века, произведенного на заводе в Гусе-Хрустальном и 37 образцов смальтовых стекол, найденных на месте Усть-Рудицкой фабрики М.В. Ломоносова (табл. 3).

## IV.1.1. Составы стекол

По описанной в экспериментальной части методике нами проведен анализ 37 смальтовых стекол, произведенных на Усть-Рудицкой фабрике М.В. Ломоносова. Все изученные стекла представляют собой сложные многокомпонентные системы K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O-PbO-SiO<sub>2</sub>. Окраску стеклофазе придают ионы меди (+2), железа (+2) и (+3), марганца (+3), кобальта (+2), а также наночастицы золота. Подробное обсуждение технологии приготовления смальт представлено отдельно [202]. Образец **38** представляет собой бесцветное стекло с однородной микроструктурой, практически лишенное внутренних неоднородностей. Оно представляет собой поташно-известковый состав с низким (0.34%) содержанием PbO.

Образцы смальтовых стекол 1 – 4 были проанализированы дважды, путем отделения микросколов от различных частей одного и того же образца. Заметное различие в составах этих частей дополнительно доказывает неоднородность образцов, что характерно для смальтовых стекол этого времени.

В исследуемых образцах интенсивность линии  ${}^{39}\text{K}^+$  в ИСП-МС на четыре порядка превышает интенсивность  ${}^{38}\text{ArH}^+$ , что не требует учета спектральных интерференций. Для получения достоверных результатов содержания кальция этот элемент измерялся по изотопам  ${}^{43}\text{Ca}^+$ ,  ${}^{44}\text{Ca}^+$  и  ${}^{48}\text{Ca}^+$  с целью подавления интерференций  ${}^{40}\text{K}^+$  и  ${}^{40}\text{Ca}^+$ ;  ${}^{40}\text{Ar}^+$  и  ${}^{40}\text{Ca}$ .

Метод ИСП-МС не дает информации о содержании в стеклах некоторых легких элементов (B, C, N, O, F), а также кремния, являющегося основой. Исходя из данных об отсутствии в исследуемых стеклах бора, углерода и азота, возможно оценить содержание кремния по разности, условно представляя все входящие в состав стекла элементы в виде оксидов. Такой расчет для стекла 24 дает 25.1 % кремния, а в 25 – 25.6%.

## IV.1.1. Фазовое разделение в стеклах

Изучена природа глушения смальт. В молочно-белых и опаловых смальтах с высоким содержанием свинца (17, 18, 19) глушение достигается фазовым разделением. Образующиеся капли второй стеклофазы по данным РСМА содержат повышенное количество кальция, магния и фосфора, то есть представляют собой фосфатное стекло, выделяющееся из силикатной фазы при вторичной термообработке (рис. 21). Повышенное содержание свинца и мышьяка на поверхности капель свидетельствует об образовании на межфазной границе арсената свинца Рb<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, который наряду с фосфатом свинца выступает глушителем в высокосвинцовых составах при большем содержании мышьяка [203].

Большинство цветных смальт также представляют собой двухфазные стекла (основа – силикатное стекло, в нем распределены капли фосфатного стекла), окраска которых вызвана как ионами переходных металлов, находящимися в стеклофазе (железа, меди, марганца, кобальта, никеля), так и наночастицами золота (2, 3, 16). Смальты, содержащие золото, как правило, имеют розовый или красно-фиолетовый цвет (2, 3). Вместе с железом в комбинации с сульфидной серой (перенос заряда Fe-S), наночастицы золота придают стеклу красно-коричневую окраску. Такой цвет М.В. Ломоносов обозначал как «мясной».



Рис. 21. Темнопольное ПРЭМ - изображение среза образца 17.

Проведенное нами воспроизведение образца **21** показало, что с учетом улетучивания некоторых компонентов удается осуществить направленный синтез стекол, состав которых полностью соответствует историческим образцам. Гораздо более трудную задачу представляет получение образца с такой же микроструктурой. Известно [204], что важную роль в процессах фазового разделения играет вода, участвующая в механизме образования новой фазы, богатой SiO<sub>2</sub> путем гидроксилирования поверхности новой фазы (Si-OH группы). В [205] показано, что выдерживание стекол при 600°С в атмосфере насыщенного водяного пара приводит к

ускорению разделения двух фаз. О наличии Si-OH фрагментов в исследованных смальтах говорит наличие пика при 3570 см<sup>-1</sup> в ИК спектрах образцов.

Нами показано, что в составах, соответствующих усть-рудицким смальтам, глушение происходит в результате длительной вторичной термообработки при 550 - 600°С, которая в наших опытах составляла от 10 до 24 часов. Можно предположить, что в дровяных печах ввиду большей влажности этот процесс происходил быстрее.

Увеличение времени термообработки приводит к кристаллизации второй фазы. Именно с этим мы связываем обнаружение в ряде исторических стекол кварца, а в стеклах, содержащих сурьму, также кристаллов антимонатов кальция  $Ca_2Sb_2O_7$ . Так, в смальте **21** в некоторых из включений по данным локального энергодисперсионного анализа повышена концентрация кремния, в других – кальция и сурьмы. Образец **3** помимо кварца содержит ортосиликат свинца  $Pb_2SiO_4$ . В смальте **19** помимо кварца присутствуют силикаты кальция и свинца:  $Pb_8Ca(Si_2O_7)_2$ ,  $PbSiO_3$ ,  $Ca_2SiO_4$ . Кристаллы размером 5 – 10 нм, присутствующие в образце **14**, представляют собой гидроксиапатит.

Во всех исследованных образцах одновременно присутствуют различные разновидности кварца, отличающиеся взаимной ориентацией кремне-кислородных тетраэдров друг относительно друга, искажением внутри кремне-кислородных тетраэдров с сохранением и изменением длины связи Si-O [206]. Процесс кристаллизации разных модификаций кремнезема из стекол происходит через стадию ликвации. Первоначально образуются капли второй стеклофазы, обогащенные кремнеземом, в которых и происходит образование и рост кристаллов SiO<sub>2</sub>. Тот факт, что образуется кварц, свидетельствует о низкой температуре вторичной термообработки стекол.

В образцах 3, 16, 24, 25 содержится золото в концентрации 22 – 194 ррт.

Более полно были изучены три небольших фрагмента смальтовых стекол, окрашенных медью. Все они, несмотря на наличие одного и того же красителя, отличаются по окраске. Образец 1 представляет собой синию смальту, образец 7 – бирюзовую смальту, 13 - малахитовую смальту. Методом РСМА показано, что в данных образцах содержание PbO варьируется от 4 до 45 мас.%, SiO2 от 45 до 75 мас.%, CuO от 1 до 3%.

Природа глушения в этих стеклах определяется наличием в них как кристаллических, так и аморфных включений. Кристаллические включения в 1 представляют собой вытянутые, иногда гексагональные светлые пластины, а аморфные имеют сферическую форму и более темный контраст. Результаты РСМА показали, что светлые частицы более богаты кальцием и фосфором по сравнению со стеклофазой. Согласно данным рентгенофазового анализа, они представляют собой фазу апатита. Сферические включения, размер которых варьируется от нескольких десятков до сотен нм, содержат повышенную концентрацию кремния, что позволяет рассмтаривать их как капли новой фазы, обогащенной SiO<sub>2</sub>.

Медь(+2) находится в стеклах в виде ионов, диспергированных в стеклофазе. Известно, что даже при высоком содержании медь (+2) остается встроенной в стеклофазу вплоть до тех концентраций, при которых она начинает играть роль стеклообразователя [207]. Наличие в стекле отдельных частиц оксида меди(II) свидетельствует о непроваре стекла, которое было составлено аналогично другим усть-рудицким смальтам из двух фритт - "белой" и "желтой" с добавлением красителя (в данном случае оксида или карбоната меди) [202].

Различная окраска образцов 7 и **13** при их сходном составе объясняется различным содержанием в них меди, которая находится в стеклофазе.

Особый случай глушения представляют собой усть-рудицкие смальты оранжевого цвета с высоким содержанием меди. На рис. 22 представлено РЭМ – изображение поверхности образца **15**, на котором хорошо наблюдается дендритная кристаллизация и, собственно, сами центры кристаллизации. Некоторые дендриты достигают в длину 15 мкм. Присутствие в них фазы оксида меди(I) и отсутствие фазы меди подтверждено методом рентгенофазового анализа (рис. 23) и электронографии.



Рис. 22. РЭМ – изображение поверхности образца 15.

Таким образом, цвет исторических стекол зависит как от состава стеклофазы, так и от концентрации красителя, то есть определяется как макро-, так и микрокомпонентами системы. Было показано, что оксид меди (CuO), с концентрацией не превышающей 2 мас % окрашивает стекло в голубой цвет, а с увеличением содержания CuO до 3 - 5 мас % стекло приобретает насыщенный зеленый оттенок. Также определено, что красящим пигментом в образце 15 выступает соединение Cu<sub>2</sub>O, т.е. куприт, концентрация которого превышает 20 мас %. Кристаллизация куприта приводит не только к окрашиванию стекол в красный цвет, но и к их

глушению, то есть потере прозрачности. Куприт образуется при варке стекол в восстановительных условиях, для чего в шихту добавляли восстановитель (например, древесные опилки или уголь). Глушение стекол купритом известно еще в I тыс. до н.э. [208; 209].





По данным XANES в ряду образцов 15 - 13 - 7, то есть при изменении окраски от оранжевой к зеленой и голубой, валентное состояние меди последовательно меняется от Cu<sup>1+</sup> до Cu<sup>2+</sup> (рис. 24). Спектр образца **15** совпадает со стандартом Cu<sub>2</sub>O, в то время как спектр образца **7** имеет некоторые значимые отличия от стандарта CuO. Отличия проявляются в менее выраженных особенностях выше края поглощения, при E = 9015 - 9020 эВ, что можно трактовать как разупорядочение локального окружения меди в этом образце. Локальное окружение меди в исследованных образцах охарактеризовано методом EXAFS (рис. 23). Образец **13** по положению края поглощения почти совпадает с образцом **15** и стандартом Cu<sub>2</sub>O, поэтому степень окисления меди в этом образце также близка к +1. Однако при энергиях 8983 и 9004 эВ спектр не совпадает с имеющимися стандартами. Это говорит о различии в локальном окружении меди в **13** по сравнению со стандартом Cu<sub>2</sub>O. По осциллирующей части также можно отметить совпадение образца **15** со стандартом Cu<sub>2</sub>O.

В модуле Фурье-трансформанты спектра можно отметить следующие особенности. Спектр образца **15** имеет выраженную дальнюю координационную сферу в области 2.8 Å, тогда как в остальных образцах она заметно менее выражена, что свидетельствует об разупорядочении локального окружения. Положение первой координационной сферы по Фурье-трансформанте практически совпадает, однако для образца **7** она заметно больше. Это связано с переходом координации меди от двух атомов кислорода в первой координационной сфере для Cu<sub>2</sub>O к координации четырьмя атомами кислорода, характерной для CuO.





По данным РФЭС в образце 15 присутствует медь в степенях окисления +1 и +2.

Таким образом, проведенное исследования усть-рудицких смальт выявило многообразие причин, кумулятивное действие которых определяет окраску даже при наличии лишь одного красителя. Это и различие в количествах макрокомпонентов и разная концентрация красителя, а также варьирование условий синтеза путем изменения окислительного потенциала системы.

Исследование люминесценции исторических стекол связано с содержанием в них свинца марганца. Свинец(+2) принадлежит к числу ионов с заполненной d-оболочкой, И изоэлектронной атому ртути. Спектральные уровни возбужденных состояний располагаются в порядке возрастания энергии в ряд  ${}^{3}P_{0} < {}^{3}P_{1} < {}^{3}P_{2} < {}^{1}P_{1}$ , переходы на первый и третий из которых запрещены в поле кубической симметрии. Флуоресценция заметна даже при низком содержании свинца в стекле, менее 0.2% PbO. В образце **38** (рис. 25) при облучении его лазером с длиной волны 252 нм наблюдается несимметричный пик, который может быть разложен на три гауссовых составляющих с максимумами 362 нм, 417 нм и 460 нм. Наиболее сильный максимум отвечает длине волны 417 нм ( ${}^{3}P_{0}$ - ${}^{1}S_{0}$ ), два других находятся при ( ${}^{3}P_{1}$ - ${}^{1}S_{0}$ ) и ( ${}^{1}P_{0}$ - ${}^{1}S_{0}$ ). Из литературы известно, что положения максимумов сильно зависят от концентрации свинца в стекле. Чем выше концентрация свинца, тем сильнее смещение пиков в фиолетовую часть спектра [210]. Слабая интенсивность пиков и сильное их смещение в красную область спектра может быть вызвано не только низким содержанием свинца в образце, но и концентрационным тушением, вызванным присутствием в стекле ионов марганца [211]. Слабо заметное плечо в области 525 нм обусловлено зеленой люминесценцией ( ${}^{4}T_{1} - {}^{6}A_{1}$ ) содержащихся в стекле ионов марганца(+2) [212].



Рис. 25. Спектр люминесценции и рамановский спектр образца 38.

В рамановском спектре образца 38 (рис. 25) наблюдаются пики, отвечающие валентным и деформационным колебаниям связей Si-O кремнекислородного каркаса силикатного стекла. Пики в области 500 – 600 см<sup>-1</sup> соответствуют деформационным колебаниям в каркасе. Широкий асимметричный пик в области 900 – 1200 см<sup>-1</sup> может быть разделен на четыре гауссовы составляющие, отвечающие колебаниям Q<sub>1</sub> (931 см<sup>-1</sup>), Q<sub>2</sub> (1030 см<sup>-1</sup>), Q<sub>3</sub> (1099 см<sup>-1</sup>), Q<sub>4</sub> (1122 см<sup>-1</sup>), которые соответствуют атомам кремния с тремя, двумя, одним и нулевым числом концевых атомов кислорода [213; 214]. Степень связанности каркаса, характеризуемая через индекс полимеризации І<sub>р</sub>, который рассчитывают как отношение площадей пиков в области 500 и 1000 см<sup>-1</sup>, отвечающих деформационным и валентным колебаниям. В сильно полимеризованных структурах чем сильнее амплитуда движения мостикового кислорода в плоскости, перпендикулярна связи О-Si-O, тем сильнее изменение поляризации связи и тем сильнее полоса при 500 см<sup>-1</sup>. В менее полимеризованных структурах сильнее проявляются валентные колебания концевых кислородов, возрастает интенсивность валентных колебаний при 1000 см<sup>-1</sup>, поэтому І<sub>р</sub> понижается [25]. Присутствие в стекле значительного количества катионов калия и кальция, выступающих в роли модификатора и стабилизатора, приводит к значительному ослаблению каркаса, что выражается в уменьшении интенсивности полосы деформационных колебаний Si-O-Si в области 500 см<sup>1</sup> [215]. Рассчитанная величина І<sub>р</sub> в изученном образце **38** равна 1.26, что типично для щелочно-известковых стекол с температурой варки выше 1000°С.

Образец **40** представляет собой рубиновый нацвет на гусевском стекле середины XIX века (стекло основы - образец **39**). Методом ПЭМ в нем обнаружены сферические наночастицы золота размером 20 нм (рис. 26). Экспериментальный спектр в видимой области совпадает с рассчитанным по теории Ми ( $n_D = 1,535$ ;  $\lambda_{PR} = 525$  нм).



Рис. 26. ПЭМ – изображение образца 40.

Исследованные образцы исторических стекол – это многокомпонентные системы со сложной микроструктурой, представленной как включениями газовой фазы, так и ликвационными явлениями и кристаллизацией различных фаз. На основании анализа полученных данных было предложено исследовать окраску стекол в модельной системе

KPS, лежащей в основе большинства усть-рудицких смальт. В качестве красителя, придающего

историческим образцам наиболее широкую цветовую гамму, для исследования была выбрана медь(+2). Проведенный анализ состава и микроструктуры трех смальт, окрашенных медью, выявил (при их близкой микроструктуре) зависимость окраски как от концентрации оксида свинца, играющего в KPS-системе роль макрокомпонента (образцы 1 и 13), так и от концентрации красителя (микрокомпонента, образцы 7 и 13). Это явление требует объяснения.

Другим красителем, исследованным в работе, стало золото, которое впервые в русском стеклоделии использовал М.В. Ломоносов. Зависимость окраски стекол золотом от состава системы также требует дополнительного изучения в выбранной модельной системе.

## IV.2 Стекла в модельной системе K<sub>2</sub>O-PbO-SiO<sub>2</sub>, не содержащие добавок

## IV.2.1. Синтез и составы стекол

В работе синтезирована серия свинцовых стекол  $K_2O$ -PbO-SiO<sub>2</sub> (таб. 10), в которых при приготовлении шихты содержание  $K_2O$  закладывалось равным 10% масс, а содержание PbO и SiO<sub>2</sub> последовательно варьировалось от 10 до 65% и от 80 до 25% соответственно (серия 1). Здесь и далее в тексте в таблицах составов приведены макрокомпоненты в пересчете на оксиды.

Первоначально варки проводились в платиновых тиглях, однако от их использования пришлось отказаться в связи с переходом платины в стеклофазу. В электронных спектрах поглощения о присутствии в стекле платины свидетельствует широкая почти сливающаяся с базовой линией полоса в области 400 – 700 нм, интенсивность которой усиливается при отжиге. Визуально это воспринимается как слабый едва заметный серый оттенок. По данным литературы, он обусловлен плазмонным резонансом наночастиц платины рамзером от 6 до 23 Å [216]. Количество платины в стекле исследуемых составов возрастает в 70 раз при увеличении содержания свинца (таб. 11).

Образец	Состав, мас	c. %		Состав, мол	ſ. %	
	K <sub>2</sub> O	PbO	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	PbO	SiO <sub>2</sub>
1_10	9.88	10.08	80.04	7.08	3.05	89.87
1_20	9.52	18.98	71.50	7.35	6.18	86.47
1_30	9.18	26.99	63.83	7.61	9.44	82.95
1_40	9.29	38.12	52.59	8.62	14.91	76.47
1_50	9.53	47.27	43.20	9.81	20.51	69.68
1_55	9.94	52.12	37.94	10.88	24.05	65.07
1_60	9.73	56.79	33.48	11.30	27.80	60.90
1_65	9.34	61.35	29.32	11.51	31.88	56.62

Таблица. 10. Состав стекол серии 1.

Таблица 11. Зависимость количества платины (ppm), перешедшего в стеклофазу, от состава стекла при варке в платиновых тиглях.

образец	1_10	1_20	1_30	1_40	1_50	1_55	1_60	1_65
ω(Pt), ppm	0.7	1.7	4.1	11.2	37.0	43.0	46.3	46.2

По этой причине все синтезы свинцовых стекол проводили в тиглях из алунда. Хотя алюминий из материала тигля также растворяется в стекле (до 1800 ppm, что в 5 – 6 раз больше по сравнению с его содержанием при варке в платиновых тиглях), он не влияет на окраску, хотя не исключено его влияние на микроструктуру и локальное окружение красителя. С целью увеличения окислительного потенциала расплава с целью не допустить хотя бы частичного восстановления свинца в процессе варки 20% калия вводили в шихту в виде нитрата калия, а остальное количество в виде карбоната. Варку всех стекол серии проводили в одинаковых условиях.

Согласно данным ИСП-МС/АЭС содержание калия и свинца в стеклах заметно отличается от рассчитанного, исходя из состава шихты. Это объясняется улетучиванием компонентов (свинца в виде оксида PbO и калия в виде надпероксида KO<sub>2</sub>), которые частично поглощаются футеровкой печи. С увеличением содержания свинца в образцах процентные потери калия и свинца возрастают, достигая 1.5% (в пересчете на оксиды). Чем выше содержание свинца в исходном составе, тем больше потери калия и свинца при варке. Это объсяняется влиянием оксида свинца на вязкость силикатного расплава. Можно предположить, что понижение вязкости расплава с ростом количества свинца в стекле облегчает диффузию ионов свинца и ионов калия к поверхности и их испарение в виде кислородных соединений.

#### IV.2.2. Экспериментальное изменение вязкости

Характеристические точки изменения вязкости полученных стекол определены методом дилатометрии. Обработка дилатометрических данных проводилась с помощью программы ProteusAnalysis и заключалась в сглаживании полученных кривых усреднением значения в каждой точке по интервалу из четырех соседних точек. Затем кривая численно дифференцировалась, при этом бралась разностная центральная производная по трем узлам сетки. Данные о температуре стеклования  $T_g$ , температуре размягчения  $T_d$ , температурному интервалу стеклования ( $T_g - T_d$ ) и температуре отжига ( $T_u$ ) приведены в таблице 12 и на рис. 27. Представленные значения согласуются с имеющимися в литературе. С ростом содержания





оксида свинца стекла становятся все более легкоплавкими, что облегчает их выработку на чугунную плиту. Температура отжига рассчитанная стекол, ИЗ данных дилатометрии, также последовательно уменьшается. Bce полученные стекла являются «длинными», то есть имеют плавный характер температурной зависимости вязкости В интервале стеклования. Интервал стеклования последовательно уменьшается с ростом содержания свинца И понижением содержания оксида кремния, то есть по мере

ослабления основности, рассчитанной в соответствии с Дюфи и Инграмом.

Oбразец $T_g$ , °C $T_d$ , °C $T_g - T_d$ , °C $T_u$ , °C $n_D$ $\Lambda$ 1_10512553415421.500.5221_20494542385271.530.5321_30473508355021.550.5431_40440487474751.590.5651_50420458384511.640.5911_55407446394391.670.6101_60393434414271.690.6271_65382421394151.720.645							
$1_{10}$ $512$ $553$ $41$ $542$ $1.50$ $0.522$ $1_{20}$ $494$ $542$ $38$ $527$ $1.53$ $0.532$ $1_{30}$ $473$ $508$ $35$ $502$ $1.55$ $0.543$ $1_{40}$ $440$ $487$ $47$ $475$ $1.59$ $0.565$ $1_{50}$ $420$ $458$ $38$ $451$ $1.64$ $0.591$ $1_{55}$ $407$ $446$ $39$ $439$ $1.67$ $0.610$ $1_{60}$ $393$ $434$ $41$ $427$ $1.69$ $0.627$ $1_{65}$ $382$ $421$ $39$ $415$ $1.72$ $0.645$	Образец	T <sub>g</sub> , ℃	T <sub>d</sub> , ℃	$T_g - T_d$ , °C	T <sub>u</sub> , ℃	n <sub>D</sub>	Λ
$1_{20}$ $494$ $542$ $38$ $527$ $1.53$ $0.532$ $1_{30}$ $473$ $508$ $35$ $502$ $1.55$ $0.543$ $1_{40}$ $440$ $487$ $47$ $475$ $1.59$ $0.565$ $1_{50}$ $420$ $458$ $38$ $451$ $1.64$ $0.591$ $1_{55}$ $407$ $446$ $39$ $439$ $1.67$ $0.610$ $1_{60}$ $393$ $434$ $41$ $427$ $1.69$ $0.627$ $1_{65}$ $382$ $421$ $39$ $415$ $1.72$ $0.645$	1_10	512	553	41	542	1.50	0.522
$1_{30}$ $473$ $508$ $35$ $502$ $1.55$ $0.543$ $1_{40}$ $440$ $487$ $47$ $475$ $1.59$ $0.565$ $1_{50}$ $420$ $458$ $38$ $451$ $1.64$ $0.591$ $1_{55}$ $407$ $446$ $39$ $439$ $1.67$ $0.610$ $1_{60}$ $393$ $434$ $41$ $427$ $1.69$ $0.627$ $1_{65}$ $382$ $421$ $39$ $415$ $1.72$ $0.645$	1_20	494	542	38	527	1.53	0.532
$1_{40}$ $440$ $487$ $47$ $475$ $1.59$ $0.565$ $1_{50}$ $420$ $458$ $38$ $451$ $1.64$ $0.591$ $1_{55}$ $407$ $446$ $39$ $439$ $1.67$ $0.610$ $1_{60}$ $393$ $434$ $41$ $427$ $1.69$ $0.627$ $1_{65}$ $382$ $421$ $39$ $415$ $1.72$ $0.645$	1_30	473	508	35	502	1.55	0.543
1_50420458384511.640.5911_55407446394391.670.6101_60393434414271.690.6271_65382421394151.720.645	1_40	440	487	47	475	1.59	0.565
1_55407446394391.670.6101_60393434414271.690.6271_65382421394151.720.645	1_50	420	458	38	451	1.64	0.591
1_60393434414271.690.6271_65382421394151.720.645	1_55	407	446	39	439	1.67	0.610
1_65 382 421 39 415 1.72 0.645	1_60	393	434	41	427	1.69	0.627
	1_65	382	421	39	415	1.72	0.645

Таблица 12. Характеристические точки, показатель преломления и основность стекол.

Согласно литературным данным [217], вязкость (в Пуазах) полученных стекол при 500°С изменяется от  $lg\eta = 9$  (образец **1\_65**) до 10 (образец **1\_50**) и 11.5 (образец **1\_40**). Составы с низким содержанием свинца при данных условиях имеют  $lg\eta > 12$ .

Теоретическая оптическая основность стекол линейно возрастает при последовательной замене оксида кремния на оксид свинца (рис. 28). Это приводит к увеличению числа NBO, возрастанию диэлектрической проницаемости среды, увеличению показателя преломления. Диэлектрическая проницаемость диэлектрика является комплексной функцией, описываемой соотношениями Крамерса-Кронига. Мнимая ее часть определяет поглощение света в среде, а действительная часть - показатель преломления. Таким образом, соотношение Крамерса-



Кронига устанавливает связь между поглощением света и его преломлением в среде. Для достижения высокого преломления видимой области В материал должен быть прозрачен в видимом диапазоне, но иметь сильное поглощение в ближнем УФ. Чем сильнее это поглощение, тем выше показатель преломления Коэффициент среды. преломления растет по мере приближения к полосе поглощения и на краю полосы достигает максимума.

Рис. 28. Зависимость оптической основности от массовой доли PbO в стеклах серии **1**.

## IV.2.3. Электронные спектры, люминесценция, изменение энергии Урбаха

В электронных спектрах полученных образцов серии **1** (табл. 13) отсутствуют полосы поглощения в области видимого света. На фундаментальный край поглощения, лежащий ближнем УФ (180 – 310 нм), накладываются пики внутрицентровых переходов  $6s^2 - 6s6p$  в ионах Pb(+2), интенсивность которых резко возрастает при увеличении количества свинца. Пик в области более высоких энергий, соответствующий переходу  ${}^1S_0 - {}^1P_1$  – самый интенсивный. Пик в низкочастотной области претерпевает красный (батохромный) сдвиг при увеличении количества свинца. Уширение полос объясняется присутствием в стекле ионов свинца со случайным ближним порядком или с различным локальным окружением.

Урбаховский край поглощения находится в ультрафиолете, смещаясь в сторону видимой области спектра с увеличением содержания свинца (рис. 29). В результате изменения

энергетического состояния и энергии зон изменяется вид функции плотности состояний, это приводит к последовательному сдвигу края поглощения.



Рис. 29. Зависимость энергии E<sub>opt</sub> для прямых и непрямых переходов от содержания оксида свинца в стеклах серии **1**.

Зависимость  $\ln(\alpha)$  от *hv* имеет линейный характер в области более низкоэнергетических фотонов.

Таблица 13. Максимумы полос поглощения и ширина запрещенной зоны для прямых и непрямых переходов для стекол серии **1**.

Образен	${}^{1}S_{0} - {}^{1}P_{1}$ , HM	${}^{1}S_{0} - {}^{3}P_{1}$ , HM	$\lambda_{\rm гран}$ , нм	E <sub>opt</sub>	E <sub>opt</sub> непрямой,	AE. 9B
• • P * • • ¬				прямой, эВ	эВ	, •
1_10	211	292	333	4.01	3.72	0.18
1_20	209	303	350	3.92	3.63	0.15
1_30	210	311	355	3.89	3.59	0.16
1_40	211	319	372	3.70	3.43	0.17
1_50	208	328	386	3.59	3.31	0.17
1_55	210	333	391	3.54	3.26	0.17
1_60	210	338	395	3.61	3.31	0.16
1_65	212	343	401	3.69	3.37	0.17

Для обоих типов переходов с ростом количества оксида свинца значение ширины запрещенной зоны сначала монотонно уменьшается по закону, близкому к линейному, достигая минимума на составе **1\_50**, а в высокосвинцовой области вновь возрастает. Линейное изменение щели подвижности в полупроводнике типично для твердых растворов. С этих позиций наблюдаемую закономерность можно рассматривать как смену одного твердого раствора (на основе кремнезема) другим, в структуру которого вносит больший вклад оксид свинца. Уменьшение энергии Урбаха говорит об уменьшении хвостов энергетических зон, то есть об уменьшении степени дефектности материала, связанной с заселением локальных

состояний электронами, находящимися в конкретных дефектах. В высокосвинцовой области роль дефектов, вносящих вклад в электронную структуру материала, возрастает, что может быть связано с возникновением наногетерогенных областей.

При разработке методики определения свинца в исторических стеклах методом РФС при помощи портативного РФС-спектрометра Oxford Instruments7500 [218], нами была проведена калибровка прибора по имеющимся стандартным и синетизированным образцам серии **1**. При этом оказалось, что зависимость относительной интенсивности линии Pb L<sub>b1</sub> от массовой доли свинца апроксимируется двумя прямыми, одна из которых характеризует область составов с низким содержанием свинца, а другая – высокосвинцовую область. Интервал, в котором происходит изменение, укладывается в область структур с минимальной дефектностью.

Изучение люминесценции образцов серии **1** не выявило никаких принципиальных различий между низкосвинцовыми и высокосвинцовыми составами. В спектрах люминесценции стекол стекол наблюдается широкий пик, который может быть разложен на три гауссианы, максимумы которых приведены в таблице 14.

Ofpopou	Максимумы интенсивности, нм							
Образец	Ι	II	III					
1_10	439	395	365					
1_20	444	396	365					
1_30	454	398	367					
1_40	458	400	366					
1_50	464	397	366					
1_60	464	398	367					

Таблица 14. Максимумы в спектрах люминесценции стёкол ( $\lambda_{ex}$ =277нм).

Общая интенсивность люминесценции значительно возрастает при увеличении содержания свинца.

Для всех образцов наиболее интенсивен пик II при ~400 нм, который традиционно относят к  ${}^{3}P_{1}$ - ${}^{1}S_{0}$  –переходу свинца [210; 211]. Плечо I при ~478 нм можно отнести к запрещенному переходу  ${}^{3}P_{0}$ - ${}^{1}S_{0}$ , в то время как отнесение плеча III при ~372 нм сделать сложнее. Мы можем предположить, что оно относится к переходу  ${}^{1}P_{1}$ - ${}^{1}S$ , однако он, как правило, проявляется при меньшей длине волны – 310 - 330 нм. Другой вариант его отнесения – запрещенный переход  ${}^{3}P_{2}$ - ${}^{1}S_{0}$ , обычно не проявляющий в спектрах люминесценции кристалличных материалов, но более вероятен в стекле.

Иную трактовку спектров люминесценции можно сделать, исходя из представлений о зонной структуре стекла [219]. Как известно, в формировании верхней части валентной зоны в низкосвинцовых составах участвуют 6s-электроны свинца, а в нижней части зоны проводимости находятся вакантные 6р-орбитали свинца. В спектре люминесценции наблюдаются три полосы, представляющие собой переходы из хвостов локальных состояний в зоне проводимости в хвосты состояний валентной зоны, в которые вносят вклад 6s-орбитали свинца, мостиковые (BO) и концевые (NBO) атомы кислорода. Полоса III соответствует переходу Pb(6p)  $\rightarrow$  Pb(6s), полоса II переходу Pb(6p)  $\rightarrow$  NBO(2p), а самая низкая по энергии полоса I переходу Pb(6p)  $\rightarrow$  BO(2p).

Относительная интенсивность пиков I и II падает при росте PbO в стекле, что свидетельствует о более эффективном переносе электронной плотности с кислорода на атомы свинца в высокосвинцовых составах. Это можно объяснить тем, что при увеличении содержания свинца в стекле в результате увеличения числа Pb-O-Si связей и появлении Pb-O-Pb связей вклад 2p-орбиталей кислорода в верхнюю часть валентной зоны возрастает [211]. Помимо этого, при переходе к высокосвинцовому составу наблюдается небольшой сдвиг пика II в красную область спектра (рис. 30).

В спектрах возбуждения также можно выделить три гауссова компонента ~240, ~250 и ~270 нм, причём наиболее интенсивный последний закономерно сдвигается при росте содержания свинца (268, 276, 280 нм для 20, 30 и 40% свинца соответственно).



Рис. 30. Спектры возбуждения и люминесценции стекол 1\_20 (2), 1\_30 (3), 1\_40 (4).

Отсутствие различий между спектрами люминесценции различных стекол серии 1 свидетельствует о том, что электронное состояние свинца в стеклах и его ближайшее координационное окружение в стеклофазе, в целом, претерпевают мало изменений во всем исследованном диапазоне составов.

#### IV.2.4. Рамановская спектроскопия

Чтобы подтвердить наши рассуждения о состоянии кремнекислородного каркаса в синтезированных стеклах, был проведен анализ стекол серии **1**\_**10** – **1**\_**50**, представляющей из себя только систему 10K<sub>2</sub>O-xPbO-(90-x)SiO<sub>2</sub>, не содержащую никаких добавок методом

спектроскопии комбинационного рассеяния, или рамановской спектроскопии.

Рамановские спектры стекол  $1_{10} - 1_{50}$  за вычетом базовой линии приведены на рис. 31. Вид спектров в высокочастотной области зависит от содержания оксида свинца в стекле. Для анализа спектры удобно разделить на три области: низкочастотную 100 - 650 см<sup>-1</sup>, среднюю 650 - 850 см<sup>-1</sup> и высокочастотную 850 - 1300 см<sup>-1</sup>.



Рис. 31. Рамановские спектры стекол 1 10-1 50.

В низкочастотной области, в свою очередь, можно выделить два участка:  $100 - 150 \text{ cm}^{-1} \text{ u}$ 350 – 650 см<sup>-1</sup>. В первом из них находятся два пика с максимумами при 100 и 141 см<sup>-1</sup>, интенсивность которых невелика в стеклах **1\_10** и **1\_20**, резко возрастает при переходе к составу **1\_30** и далее при увеличении количества оксида свинца остается неизменной. Полоса с максимумом при 141 см<sup>-1</sup> может быть отнесена [215 ;220-223] к колебанию ковалентной связи Pb-O-Pb, которая отвечает мостиковому кислороду, связывающему пирамиды [PbO<sub>4</sub>]. На основании данных рентгеновской дифракции предлагаются различные модели сочленения этих пирамид в стекле, различающиеся распределением заряда. В [224] рассматриваются зигзагообразные цепи пирамид [PbO<sub>4</sub>], а в [222] - закрученные цепи, состоящие из сочлененных общими вершинами пирамид [PbO<sub>3</sub>] и [PbO<sub>4</sub>]. В цитируемых работах среди связей Pb-O в пирамидах выделяют две ковалентные, а оставшиеся описывают как невалентные взаимодействия. Пик при 100 см<sup>-1</sup> [222; 223] отнесен к ионному взаимодействию между Pb<sup>+2</sup> и O<sup>-2</sup>. В спектрах свинцовых стекол присутствуют полосы, отвечающие валентным и деформационным колебаниям то же время мы наблюдаем полосу при 141 см<sup>-1</sup>, которая соответсвует пирамидам [PbO<sub>4</sub>]. Усиление ее интенсивности показано в более высокосвинцовых стеклах системы PbO- SiO<sub>2</sub> [225], из чего можно сделать вывод об образовании свинец-кислородного каркаса, но исследование других физических свойств стекол данного состава не позволило авторам подтвердить его появление.

Кроме колебаний свинец-кислород в этом участке спектра присутствуют три пика, соответствующие колебаниям мостикового кислорода в циклических структурах, состоящих из различного количества тетраэдров [SiO<sub>4</sub>] и образующих каркас кварцевого стекла [226-229] Так, колебания при 600 см<sup>-1</sup> и 490 см<sup>-1</sup> соответствуют трех- и четырехзвенным циклам, а колебание при 450 см<sup>-1</sup> относят к циклам, состоящих из пяти и шести звеньев [230]. Интенсивность этих колебаний уменьшается с ростом концентрации свинца, что свидетельствует о разрушении кольцевых структурных блоков.

В области 650-850 см<sup>-1</sup> проявляются валентные колебания Si-O. В рассматриваемых спектрах присутствует широкая полоса при 800 см<sup>-1</sup>. Она может быть отнесена [231] к валентным колебаниям связи Si-O в плоскости Si-O-Si, перпендикулярно которой кислород совершает колебания. Интенсивность этой полосы уменьшается при снижении концентрации SiO<sub>2</sub>, при этом происходит смещение максимума в более низкочастотную область. Описываемая полоса проявляется и в КР-стекол системы PbO-SiO<sub>2</sub>, содержащих от нуля до 50 мольных процентов PbO. При более высокосвинцовых составах колебание отсутствует [225].

Область 850-1300 см<sup>-1</sup> дает нам основную информацию о состоянии кремнекислородного каркаса, так как в ней расположены пики валентных колебаниях связей Si-O-Si. Они представлены несколькими пиками Q<sup>n</sup>, соответствующими тетраэдрам [SiO<sub>4</sub>] с разным числом мостиковых кислородов (n). При увеличении количества свинца полосы уширяются и смещаются в область низких частот. Для оценки относительного изменение интенсивности полос Q<sup>n</sup>, было осуществлено разложение этого участка спектра на гауссианы (рис. 32), соответствующие колебаниям группировок [SiO<sub>4</sub>] с различной степенью связанности: 1150 см<sup>-1</sup> - Q<sup>4</sup>, 1090 см<sup>-1</sup> - Q<sup>3</sup>, 960 см<sup>-1</sup> - Q<sup>2</sup>, 925 см<sup>-1</sup> - (Q<sup>1</sup>). Известная по литературным данным полоса Q<sup>0</sup> в спектрах исследуемых веществ не проявляется, что говорит об отсутствии в структуре стекол островных орто-силикатных группировок.

Результаты деконволюции показывают, что: 1) в спектре образца **1\_10** уже присутствует полосы  $Q^2$  и  $Q^3$ , причем интенсивность второй выше; 2) интенсивность полосы  $Q^4$  уменьшается с увеличением содержания PbO; 3) полоса  $Q^1$  появляется только в спектре образца **1\_20**, причем ее интенсивность с увеличением доли свинца возрастает. Все это говорит об увеличении количества NBO в структуре стекла растет с увеличением количества PbO. В этом смысле роль оксида свинца аналогична другим оксидам, выступающим в роли модификаторов.



Рис. 32. Сравнение результатов деконволюции спектров стекол 1\_10 (слева) и 1\_50 (справа).

Таким образом, метод КР-спектроскопии, как и результаты определения характеристических температур стекол, демонстрируют последовательное разрушение кремнекислородного каркаса при введении свинца. Так как в стеклах серии **1** зафиксирована массовая доля оксида калия в стекле, то по мере замещения кремнезема на оксид свинца мольная доля K<sub>2</sub>O возрастает. Все это в целом приводит к росту основности стекла.

#### IV.2.5. Оптическое малоугловое рассеяние. Немонотонное изменение свойств

Изучение оптического малоуглового рассеяния в образцах серии **1** выявило немонотонное изменение отноршения Ландау-Плачека. Кривая зависимости  $I_{LP}$  от содержания свинца в образце имеет широкий минимум в области 50% масс. РbO (рис. 33). Это говорит от том, что в области составов от 40 до 60% масс. РbO в исследуемых стеклах наблюдаются неоднородности размером 10 – 100 нм, что согласуется с возрастанием упорядоченности и уменьшением степени дефектности. Микроскопические исследования стекол серии 1 показали,



Рис. 33. Зависимость I<sub>LP</sub> от содержания свинца в образцах серии **1**.

что в высокосвинцовых составах 1 50 - 1 65 присутствуют отдельные области сфероидной формы с повышенным содержанием свинца, которые можно рассматривать в качестве зародышей новой фазы, обогащенной свинцом и калием. В образце 1 40 наногетерогенная структура возникает лишь вследствие вторичной термообработки при температуре выше Т<sub>д</sub> (рис. 34). Дальнейшему росту зародышей новой фазы при низких температурах препятствует высокая вязкость.

Дополнительную информацию о природе этого явления дает анализ фазовой диаграммы. Все обсуждаемые составы находятся на политермическом разрезе, параллельном стороне PbO-SiO<sub>2</sub> треугольника. Составы стекол **1\_10**, **1\_20**, **1\_30** лежат в поле первичной кристаллизации SiO<sub>2</sub>, температура ликвидуса на этом участке резко понижается с ростом количества свинца. Эти образцы представляют собой фазы с низкой микрогетерогенностью, что связано с кинетическими трудностями к кристаллизации вследствие высокой вязкости и высоким кинетическим барьером образования зародышей полиморфных модификаций кварца из силикатного расплава. Свинец, как известно из литературы, в этой области составов выступает в роли модификатора, наряду с калием разрушающим кремне-кислородный каркас.



Рис. 34 Микрофтография 1\_40 после ТО.

Состав **1\_40** находится в точке тройной эвтектики с температурой плавления ниже 700°С (рис. 35). В ней в равновесии с расплавом находят SiO<sub>2</sub> и два тройных силиката, состав одного из которых до сих пор не определен (фазы 114 и неизвестная фаза S). Данный силикат свинца и калия плавится инконгруэнтно, точка его состава находится вне поля его кристаллизации. Она лежит на квазибинарном разрезе, соединяющем фазу 148 и SiO<sub>2</sub>, то есть мольное соотношение K:Pb в неизвестном силикате равно 1 : 2. При этом данное соединение должно содержать в своем составе больше кремния, чем фаза 148, то есть иметь состав K<sub>2</sub>O·4PbO·xSiO<sub>2</sub>, где x > 6. В то же время точка, отвечающая этому соединению, должна находиться между точкой фазой 148 и ближайшей к нему линией эвтектики, пресекающей квазибинарный разрез. Зная мольное соотношение калия и свинца в этом соединении, можно оценить долю оксида кремния. Она составляет менее 14.8%. Таким образом, состав этого соединения находится в границах K<sub>2</sub>O·4PbO·xSiO<sub>2</sub>, где 6 < x < 13.8. Нами предпринята попытка выделить данную фазу. Длительное выдерживание при 500 – 600°С стекла **1\_40**, а также других, специально



Рис. 35. Фазовая диаграмма системы KPS с нанесенными на нее точками синтезированных стекол. АВ – политермический разрез, на котором лежат исследованные составы. В овальных областях – исторические составы стекол Равенскрафта (1 – группа 1, 1675 – 1682, 2 – группа 2, 1685 – 1690, 3 – группа 3, 1680 – 1692, 4 – группа 4, 1686 – 1720) [233] и область современных промышленных составов свинцового хрусталя (5).

приготовленных, состав которых лежит на данном разрезе в области от 40 до 45% масс. РbO не дал желаемого результата. Не удалось закристаллизовать эту фазу и авторам классического исследования [59]. Это объясняется трудностью кристаллизации в области составов, находящихся в высококремнеземистой части диаграммы. Альтернативный синтез был проведен из свежеосажденного оксогидроксида свинца, гидроксида калия и кремниевой кислоты в гидротермальных условиях. Мы основывались на сведениях о том, что вода практически не влияет на процессы силикатообразования в исследуемой тройной системе как при добавлении ее в шихту в количестве вплоть до 9% масс., так и при проведении варки в атмосфере с парциальным давлением водяного пара 0.3 атм [232]. В [54] данный метод был применен к синтезу аламозита. В серии экспериментов по гидротермальному синтезу S из смесей свежеосажденного оксогидроксида свинца и кремниевой кислоты наряду с кристаллическим кремнеземом выделена новая кристаллическая гексагональная фаза (P 63/m, a = 9.8419(12) Å; c = 7.5453(11) Å; V = 632.95(11) Å<sup>3</sup>) (рис. 36), которая может являться неизвестным тройномым

силикатом свинца-калия. Это доказывает факт образования нового соединения, состав которого установить не удалось в связи с отсутствием структурных аналогов.



Рис. 36. Рентгенограмма образца, содержащего неизвестную гексагональную фазу.

При дальнейшем движении по разрезу с сторону увеличения концентрации свинца мы попадаем в области легкоплавких составов, при кристаллизации которых наряду с упомянутым выше фазами образуется силикат 148. В его структуре, описанной в литературном обзоре, пирамиды [PbO<sub>5</sub>] объединены с пирамидами [KO<sub>5</sub>] мостиковыми кислородами в шестиядерные октаэдрические группировки. Кремне-кислородный каркас частично разрушен, [SiO<sub>4</sub>] – тетраэдры соединены в циклические октамеры, образующие колонки. область Это легкоплавких составов, в которых уже произошло существенное разрушение кремнекислородного каркаса, но еще не начала формироваться каркас из пирамид [PbO<sub>x</sub>]. В этой области система наиболее упорядочена, здесь мы находимся ближе всего к образованию новой фазы. Чистая фаза 148 плавится конгруэнтно при 779°С. Эта область заканчивается точкой тройной эвтектики с температурой 682°С, которой соответствует состав 1 60. Левее этой точки начинается фазовое поле, в котором происходит первичная кристаллизация фазы 122 (в нем лежит состав 1 65). В ней кремне-кислородный каркас уже раздроблен на отдельные дисиликат-ионы, которые соединены друг с другом в слои за счет пирамид [PbO<sub>3</sub>], все атомы кислорода в которых мостиковые. Дальнейшее движение по разрезу приведет нас к областям, с большей концентрацией пирамид [РbO<sub>3</sub>] И их связыванию еше не только с кремнекислородными группировками, но и друг с другом.

Составы **1\_40** – **1\_65** лежат вблизи прямой, соединяющей фигуративную точку состава 122 с вершиной треугольника, в которой находится кремнезем. В этих составах отношение К: Рb примерно постоянно и равно 1 : 2 (рис. 37).



Рис. 37. Политермический разрез фазовой диаграммы (рис. 35) по линии AB. Красными точками нанесены составы стекол серии **5**.

Подводя итог проведенным исследованиям, можно констатировать, что в системе KPS при последовательном увеличении количества свинца прослеживаются две закономерности: (1) последовательное монотонное изменение свойств (плотность, показатель преломления, положение фундаментального края поглощения), (2) немонотонное изменение свойств, которое разделяет изученную область составов на три участка – низкосвинцовый (<40% PbO масс), высокосвинцовый >55% PbO масс) и промежуточный, в котором некоторые характеристики (E<sub>опт</sub>, I<sub>LP</sub>) меняются нелинейно. Этот участок соответствует наиболее упорядоченному состоянию системы, наименьшей дефектности. Его можно рассматривать как ту часть области составов, в которой происходит разрушение связей в кремне-кислородном каркасе, но еще не началось формирование свинец-кислородного. Таким образом, особенностью системы KPS по сравнению с двойной системой PbO-SiO<sub>2</sub>, которая подробно описана в литературном обзоре, является наличие такой области, где один каркас уже разрушен, а второй не сформировался. Это оказывается возможным вследствие того, что в тройной системе присутствует оксидмодификатор с большей основностью, чем свинец, а именно – К<sub>2</sub>О. Можно предположить, что благодаря ему процесс структурной перестройки оказывается сглаженным, он не находит выражение в резких, скачкообразных изменениях макро-свойств, но в тоже время и растянутым, захватывая более широкую область составов. Наибольшая упорядоченность системы в области составов от 40 до 55% PbO подтверждена методом PMБР-спектроскопии.

## IV.3 Стекла в модельной системе K<sub>2</sub>O-PbO-SiO<sub>2</sub>, окрашенные медью

## IV.3.1. Синтез и составы стекол

В работе синтезированы три серии свинцовых стекол в системе KPS, допированных медью. При планировании экспериментов по варке стекол серии **2** исходили из расчетного состава шихты для серии **1** ( $10K_2O\cdot xPbO\cdot(90-x)SiO_2$ , x = 10-65%, масс), но вводили в нее медь в виде оксида CuO (0.5 масс%). Стекла серии **3** были приготовлены исходя из мольного соотношения компонентов  $10M_2O\cdot 30PbO\cdot 60SiO_2$ , где M – щелочной металл от лития до цезия.

Стекла серии 4 были получены на основе составов 1\_10, 1\_20, 1\_30 и 1\_40, но с большим содержанием допирующей добавки (2% и 8% CuO). Варка всех составов проводилась в алундовых тиглях. Составы стекол серий 2 – 4, рассчитанные по данным ИСП-МС (медь) и АЭС (калий, свинец), приведены в таблицах 15-17. Все стекла окрашены в голубые или зеленоватые цвета, что говорит о присутствии в них меди в степени окисления +2. Исходя из литературных данных известно, что примерно 60% меди при варке силикатных стекол при 1450°С находится в степени окисления(+1), причем отношение Cu(+2)/Cu(+1) слабо зависит от состава стекла [234]. Оценка отношения Cu(+2)/Cu(+1) для некоторых стекол была проведена из спектров XANES по методике [235]. Показано, что концентрация меди(+2) в стеклах составляет от 7 до 17% от общего содержания меди, причем доля Cu(+2) возрастает с ростом содержания меди в стекле и с уменьшением содержания оксида свинца. Таким образом, концентрация меди(+2) в стеклах заметно меньше общей концентрации меди, известной из ИСП-МС.

В стеклах серий **2** температуры стеклования и размягчения с точностью до  $3^{\circ}$ С совпадают с аналогичными составами из серии **1**. Имеющиеся в литературе сведения о том, что температура стеклования в системе Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> понижается на 127°С при введении от 0 до 0.2 мол % CuO, относятся к серии стекол 0.3Na<sub>2</sub>O·(0.7 - x)SiO<sub>2</sub>·xCuO, в которых кремнезем замещали на оксид меди [236]. Наше исследование показывает, что наблюдающееся авторами резкое понижение T<sub>g</sub> связано с уменьшением количества SiO<sub>2</sub>, то есть с увеличением мольной доли оксида модификатора, а не вызвано введением допанта. В исследуемых нами стеклах введение допанта на приводит к изменению мольного отношения макрокомпонентов, что сводит к минимуму его влияние на вязкость стекла. Проведенное исследование стекол серии **2** 

методом рамановской спектроскопии также не обнаружило принципиальных отличий в положении максимомов, отвечающих полосам валентных и деформационных колебаний Si-O и Pb-O. Все это позволяет говорить о слабом влиянии допанта на структуру стеклофазы.

Образец		Состав	масс. %			Состав м	иольн. %	Си/Рb мольн.	
	K <sub>2</sub> O	PbO	SiO <sub>2</sub>	CuO	K <sub>2</sub> O	PbO	SiO <sub>2</sub>	CuO	ОТН
2_10	9.88	10.08	80.04	0.50	7.05	3.03	89.50	0.42	0.138
2_20	9.52	18.83	71.15	0.50	7.35	6.13	86.07	0.45	0.074
2_30	9.75	29.15	60.60	0.50	8.29	10.45	80.76	0.50	0.047
2_40	9.26	37.88	52.36	0.50	8.59	14.81	76.06	0.54	0.037
2_50	9.37	46.99	43.14	0.50	9.63	20.34	69.43	0.60	0.030
2_55	9.81	51.87	37.82	0.50	10.72	23.89	64.75	0.64	0.027
2_60	9.73	56.49	33.28	0.50	11.28	27.60	60.44	0.68	0.025
2_65	9.36	61.07	29.06	0.50	11.53	31.69	56.06	0.72	0.023

Таблица 16. Состав стекол серии 3.

Образец	М		Состав	масс. %		Состав мольн. %				Си/Рв мольн.
		M <sub>2</sub> O	PbO	SiO <sub>2</sub>	CuO	M <sub>2</sub> O	PbO	SiO <sub>2</sub>	CuO	ОТН
3_1	Li	3.44	31.19	64.87	0.50	8.54	10.42	80.57	0.46	0.048
3_2	Na	6.77	31.43	61.30	0.50	8.55	11.03	79.94	0.49	0.045
3_3*	K	9.75	29.15	60.60	0.50	8.29	10.45	80.76	0.50	0.047
3_4	Rb	18.08	26.95	54.47	0.50	8.54	10.68	80.23	0.55	0.047
3_5	Cs	24.85	24.76	49.90	0.50	8.50	10.70	80.20	0.60	0.046

\* тождественен образцу 2\_30

Таблица 17. Состав стекол серии 4.

Образец		Состав	масс. %			Состав м	юльн. %		Си/Рь мольн.
	K <sub>2</sub> O	PbO	SiO <sub>2</sub>	CuO	K <sub>2</sub> O	PbO	SiO <sub>2</sub>	CuO	ОТН
4_1	8.97	9.15	74.47	7.41	6.49	2.79	84.42	6.30	2.26
4_2	9.38	18.55	70.10	1.97	7.25	6.04	84.91	1.79	0.296
4_3	9.08	26.43	62.52	1.97	7.53	9.25	81.30	1.92	0.208
4_4	8.46	34.56	49.58	7.40	7.73	13.31	71.00	7.96	0.598

В стеклах серии 2 с ростом количества свинца окраска постепенно переходит от голубой в зеленую, а в стеклах серии 3 практически не изменяется.

## IV.3.2. Изменение положения фундаментального края поглощения

Фундаментальный край поглощения в стеклах серии 1 расположен в ближнем УФдиапазоне (рис. 38, 41). Для части образцов серии 2 он частично закрывает фиолетовую часть видимого спектра. Полосы d-d переходов в ионе меди(+2) расположены в красной части видимой области или в ближнем ИК-диапазоне.



Рис. 38. Спектры поглощения серии 2.

Как было показано ранее, положение фундаментального края в свинцовых стеклах сильно зависит от содержания в них свинца. Это говорит о том, что основной вклад в нее вносят 6s-орбитали свинца, которые формируют валентную зону. Зона проводимости образована 6p-орбиталями свинца и 2p-орбиталями кислорода. Два максимума в этой области, четко проявляющиеся на фоне широкого асимметричного пика, можно отнести к  ${}^{1}S_{0} - {}^{3}P_{1}$  (305 – 315 нм) и  ${}^{1}S_{0} - {}^{1}P_{1}$  (240 – 250 нм) переходам в ионе свинца. В этой же области, по данным литературы, расположены и полосы запрещенных переходов 3d<sup>10</sup> - 3d<sup>9</sup>4s<sup>1</sup> в меди(+1), вероятность которых повышается из-за взаимодействия с решеткой. Ввиду низкой концентрации красителя, они не проявляются в виде отдельных пиков, а вносят вклад в формирование фундаментального края [237].

Фундаментальный край поглощения в стеклах, содержащих медь, оказывается смещенным в область низких энергий по сравнению с аналогичными составами серии 1. Такое смещение вызвано изменением электронной структуры верхней части валентной зоны, в которой при введении допанта возрастает дефектность, то есть увеличивается протяженность
хвоста локальных состояний. Это приводит к уменьшению ширины энергетической щели. Найденные значения запрещенных зон для прямых и непрямых переходов, а также урбаховской энергии для всех образцов приведены в таблице 18.

Образец	Е <sub>орt</sub> прямой, эВ	Е <sub>орt</sub> непрямой, эВ	ΔЕ, эВ
2_10	3.66	3.22	0.20
2_20	3.55	3.18	0.21
2_30	3.41	3.11	0.21
2_40	3.29	2.93	0.19
2_50	3.19	2.85	0.19
2_60	3.29	2.82	0.18
2_65	3.28	2.95	0.19

Таблица 18. Энергетические характеристики стекол серии 2.



Как видно из рисунка 39, для обоих типов переходов значение ширины запрещенной зоны уменьшается с ростом количества оксида свинца, изменяясь в пределах 3.66-3.29 эВ для прямых и 3.22-2.82 эВ для непрямых переходов. Таким образом, для стекол, содержащих ≥40% PbO (образцы 2 40 2 65), возможно преодоление запрещенной зоны фотонами видимой

Рис. 39. Зависимость энергии запрещенных зон для прямых и непрямых переходов для стекол серии **2**.

области спектра, что приводит к изменению окраски стекол с синей, обусловленной d-d переходами в ионах Cu(+2), на зеленую за счет дополнительного поглощения в области 400 нм. При этом значение урбаховской энергии  $\Delta E$ , характеризующей длину хвоста внутрь запрещенной зоны, то есть дефектность стекла, при введении меди оказываются выше, чем в отсутствие допанта. Таким образом, краситель, выступая в роли допанта, уменьшает ширину энергетической щели за счет увеличения разупорядоченности локальных состояний, расположенных в хвосте валентной зоны. Именно этим объясняется установленный ранее факт, что в высокосвинцовых стеклах примеси влияют на окраску гораздо сильнее, чем в

низкосвинцовых даже при их ничтожном содержании в стеклофазе. Еще более сильное влияние на смещение урбаховского края оказывают трехзарядные катионы, такие как хром [238].

Увеличение ионного радиуса вводимого щелочного металла при неизменном количестве основных компонентов (серия **3**) приводит к увеличению ширины энергетической зоны. При этом протяженность хвостов валентной зоны практически не изменяется, так как концентрация концевых атомов кислорода в стекле, которые формируют верхнюю часть валентной зоны, остается неизменной табл. 19).

Образец	Е <sub>орt</sub> прямой, эВ	Е <sub>орt</sub> непрямой, эВ	ΔЕ, эВ
3_1	3.33	2.95	0.21
3_2	3.44	3.02	0.21
3_3	3.61	3.25	0.24
3_4	3.51	3.13	0.23
3_5	3.49	3.11	0.22

Таблица 19. Энергетические характеристики стекол серии 3.

В образцах серии 4 фундаментальный край претерпевает последовательный батохромный сдвиг по сравнению с аналогичными по содержанию макрокомпонентов образцами серии 2. Степень этого сдвига коррелирует с количеством введенного красителя. Это приводит к тому, что стекла 4\_1 и 4\_4, содержащие 8% CuO, имеют зеленую окраску, в то время как соответствующие им образцы серии 2 (2\_10 и 2\_40, 0.5% CuO) имеют соответственно синий и бирюзовый цвет. Это объясняется последовательным уменьшением ширины энергетической щели вследствие возрастания дефектности. Известно [239], что дальнейшее увеличение концентрации меди в стекле до 40% мол. CuO приводит к активному участию электронов меди в формировании валентной зоны. Электронное состояние системы в этом случае определяется соотношением меди(+2) и меди(+1). Увеличение концентрации меди(+1) в стекле приводит к смещению фундаментального края в видимую часть спектра настолько, что стекло приобретает желтый цвет. С другой стороны, при увеличении концентрации меди(+1) стекло теряет прозрачность из-за кристаллизации куприта.

## IV.3.3. d-d Переходы

Широкая полоса с максимумом в ближнем ИК, соответствует d-d переходам в меди(+2). Она может быть разложена на гауссовы функции (табл. 20, 21), соответствующие отдельным d-d переходам [234]. В зависимости от симметрии координационного окружения меди число

полос в спектре может быть от одной (в случае идеально октаэдрической геометрии) до четырех при максимальном искажении октаэдра.

Образец	Макс	Максим	лумы	I : II	Координаты цвета в системе CIE-Lab и RGB						
	имум	полос I	и II*,								
	полос	НМ									
	ы, нм				Из всего спектра Только с учето					том d-	
							1		d пере	ходов	
		Ι	II		L	a	b	RGB	L	a	b
2_10	874	916	879	1.92	79.34	-29.11	-27.37	85 213 246	79.38	-27.33	-29.40
2_20	862	935	826	1.83	81.32	-26.64	-20.82	115 217 240	81.38	-24.13	-23.93
2_30	871	979	820	0.569	83.16	-25.32	-13.08	133 221 234	85.43	-15.78	-22.60
2_40	869	927	801	0.514	77.04	-35.46	-17.77	70 209 222	77.61	-22.20	-34.87
2_50	819	959	751	0.519	76.96	-38.95	-7.30	77 210 202	78.43	-20.35	-36.02
2_55	808	991	744	0.53	77.25	-36.28	-5.37	93 210 199	79.23	-19.55	-35.15
2_60	811	907	629	1.24	79.58	-32.67	-1.87	118 214 199	81.41	-17.05	-31.45
2_65	802	934	728	0.531	86.85	-16.83	1.15	183 227 215	88.10	-7.96	-20.04

Таблица 20. Максимум полосы поглощения и координаты цвета стекол серии 2.

\* полосы I и II, получены разбиением экспериментального спектра на гауссовы составляющие

Анализ спектров стекол серии **2** показывает, что пик d-d переходов может быть разделен на две гауссовы составляющие, максимум одной из которых (940 нм) практически не изменяется, а второй последовательно смещается влево от 880 до 695 нм при увеличении концентрации свинца. Исходя из предположения о том, что медь находится в тетрагональноискаженном октаэдре, сдвиг полосы в сторону больших энергий обусловлен усилением тетрагонального искажения и возникновением дополнительных искажений, приводящих к

понижению симметрии.

Интенсивность полосы d-d переходов линейно возрастает при увеличении мольной доли оксида свинца. Это говорит об увеличении вероятности переходов при понижении симметрии координационного окружения, а также об изменении механизма безызлучательной релаксации, на которые косвенно указывает изменение макрохарактеристик среды (диэлектрической проницаемости, которая включает фононный вклад). Это можно связывать с увеличением основности стекол. Аналогичное явление описано и в NCS-системе [240].

В спектрах образцов серии 3 также присутствует один широкий пик, максимум которого зависит от природы щелочного металла. В ряду Li – Cs, то есть при переходе от 3 1 к 3 5 максимум претерпевает последовательный сдвиг в высокоэнергетическую область спектра. Аналогичная закономерность наблюдается и в стеклах M<sub>2</sub>O·CaO·SiO<sub>2</sub>, окрашенных медью, где полоса также представляет собой один широкий асимметричный пик [241]. Положение максимума в исследуемых образцах несколько отличается от кальций-силикатных стекол, для которых максимумы оказываются смещены в коротковолновую область (Li 742 нм, Na 785 нм, К 842 нм). В стеклах Na<sub>2</sub>O·PbO·SiO<sub>2</sub> в широком диапазоне составов максимум полосы d-d переходов находится при 770 - 800 нм, то есть примерно в той же области, что и в NCS-системе [113]. Обработка спектров серии 3 позволила провести их деконволюцию на гауссовы компоненты. Оказалось, что спектр образца 3 5 описывается одной гауссовой компонентой, а остальные – двумя, причем при переходе от лития к цезию (от 3 1 к 3 5) последовательно возрастает интенсивность полосы с более низкой энергией, что и приводит к гипсохросному сдвигу единого максимума на спектре поглощения. Расчеты, проведенные для оптимизации геометрии, показывают, что такое изменение спектра можно интерпретировать с точки зрения увеличения тетрагонального искажения в октаэдре [CuO<sub>6</sub>] при переходе от цезиевого стекла к литиевому. Это может быть объяснено большим ковалентным вкладом в связь Li-O, за счет которого взаимодействие атома кислорода с медью ослабляется, а некоторые расстояния Cu-O увеличиваются. Аналогичную трактовку приводят авторы при обсуждении спектров с системе  $R_2O$ ·CaO·SiO<sub>2</sub>, указывая, что координационный полиэдр [CuO<sub>6</sub>] в натриевых составах (R = Na) подвержен большему тетрагональному искажению, чем в калийных [242]. Известно, что КЧ других катионов также чувствительно к составу стеклофазы. Так, кобальт(+2) при замене калия на натрий повышает КЧ с 4 до 5 или даже 6 [100] В то же время, сравнительный анализ двойных силикатов меди и щелочных металлов показывает, что геометрия, близкая к квадратной, характерна как в случае лития (Li<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> [243], так и цезия [244]. Однако сходный характер спектра может быть и следствием искажений другого вида, например, при удлинении двух соседних связей за счет укорочения других в октаэдре, имеющем группу симметрии C<sub>s</sub>. Именно такую симметрию имеет координационный полиэдр [CuO<sub>6</sub>] в кристаллической структуре CuPb<sub>8</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub> [245]. Точная интерпретация изменение геометрии координационного полиэдра меди в исследованных стеклах при переходе от лития к цезию выходит за рамки данного исследования, целью которого является выявление причины изменения окраски стекол от их состава. Небольшие изменения в положении максимума широкого пика d-d переходов в стеклах серии 3 вносят суммарно незначительный вклад в

изменение окраски. Координаты цвета стекол серии **3** имеют близкие значения, что соответствует их голубой окраске (рис. 40).



Рис. 40. Спектры поглощения стекол 1\_10, 2\_10 и 1\_40, 2\_40.

Таблина 21. Максим	ум полосы поглошения и коорлинаты цвета стекол серии	3.

Обра-	Максимум	Максимумы		Отношение	Координаты цвета в системе				
зец	полосы, нм	гауссовь	IX	интенсивностей	CIE-Lab и RGB				
		составля	ющих,	полос I : II					
		НМ							
		Ι	II		L	a	b	RGB	
3_1	758	940	727	0.372	86.22	-20.61	-9.30	162 228 232	
3_2	803	940	745	0.716	85.11	-20.65	-12.29	156 225 235	
3_3	859	999	826	0.437	83.16	-25.32	-13.08	133 221 234	
3_4	877	943	766	0.401	91.29	-9.47	-4.26	207 236 238	
3_5	907	910	676	0.08	89.08	-13.57	-9.66	187 232 242	

В стеклах серии 4 при росте содержания меди увеличивается интенсивность полосы d-d переходов при отсутствии изменения ее формы и положения максимума.



Рис. 41. Нормированные спектры поглощения стекол серии 2.



Рис. 42. Спектры поглощения стекол серии 3.

# IV.3.2. Электронный парамагнитный резонанс

Спектры ЭПР ионов меди в стеклах имеют характерную форму [246]. Ближайшее окружение ионов меди в стекле имеет аксиальную симметрию, линии уширены за счет больших различий в локальном окружении ионов меди в неупорядоченной матрице. Так как  $g_{\parallel} > g_{\perp}$  можно утверждать, что кислороды локального окружения ионов меди лежат в вершинах

тетрагонально искаженного, вытянутого октаэдра, при этом расстояния в плоскости для конкретного иона меди не обязаны быть одинаковыми, близки их средние значения.

При варьировании содержания свинца форма линии изменяется незначительно, что свидетельствует о сохранении типа окружения меди, однако большая ширина линии не позволяет проводить детальный анализ.

В большинстве случаев при описании спектров ЭПР авторы статей довольствуются определением  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$ ,  $A_{\parallel}$ , которые могут быть определены из спектра без детального анализа формы линии. Попытки математического моделирования формы линии с определенными таким образом параметрами не дают удовлетворительного описания экспериментальной формы линии.

Для описания экспериментальной формы линии авторы [247] использовали суперпозицию нескольких сигналов с различными параметрами спинового гамильтониана, однако удовлетворительного результата удалось добиться лишь при использовании 7 таких сигналов, что означает существование 7 типов парамагнитных центров. Следует также отметить, что авторы использовали модельные спектры димеров Cu<sup>2+</sup> - Cu<sup>2+</sup> с магнитным обменом, существование которых ничем не подтверждается.

Сложнее всего описывать «тонкую структуру» в области  $g_{\perp}$ , можно заметить, что даже авторам работы [247], использовавшим большое количество индивидуальных сигналов это в полной мере не удалось.

В исследованной области полей нам не удалось достичь нулевой линии, т.е. регистрируемая первая производная сигнала поглощения в минимальных и максимальных полях не совпадает, что свидетельствует о наличии широкого сигнала, ширина которого больше исследованного диапазона. Это может быть вызвано микрогетерогенной структурой стекол, в состав которой входят зародыши магнитной фазы с сильным обменом (Сигнал I).

Следует отметить наличие сигнала с СТС от ядер меди (I=3/2),  $g_{\parallel} \approx 2.35$ ,  $g_{\perp} \approx 2.07$ ,  $A_{\parallel} \approx 400$ МГц. Учитывая неизбежное изменение расстояний в неупорядоченной среде, сигнал описывали лоренцевой формой линии с варьируемой собственной шириной и учитывали уширение за счет нормального распределения параметров спинового гамильтониана (g и A) с отрицательной корреляцией (Сигнал **IV**).

Оказалось, что использование только этих двух сигналов недостаточно для описания реальной формы линии, т.к. в модельных спектрах не удается удовлетворительно описать амплитуду сигнала, и как следствие приходится вводить дополнительные сигналы для компенсации. Для более адекватного описания были добавлены еще 2 сигнала. Выбор начальных параметров осуществляли по аналогии с [247], т.е. сохраняли  $g_{iso}$  и меняли параметры g-тензора. Один из них в ходе оптимизации «выродился» в аксиальный с  $A \approx 0$ , в дальнейшем СТС для него не учитывали для уменьшения числа варьируемых параметров (Сигнал II).

Идеального описания реальной формы линии достичь не удалось (рис. 43), в частности, не удается точно описать сверхтонкую структуру спектра, что не позволяет в полной мере отследить те изменения, которые происходят в окружении ионов меди при увеличении доли свинца в стеклах. Вычисленные параметры спинового гамильтониана (табл. 22), находятся в согласии с известными в литературе для ионов меди в силикатных, боратных и фосфатных стеклах.



Рис. 43. ЭПР спектр образца **2\_10** (зеленая линия – модель, черная – эксперимент). Таблица 22. Параметры спиновых гамильтонианов модельных спектров образца **2\_10**.

	$g_{\perp}$	g∥	А <sub>_</sub> ,МГц	А <sub>∥</sub> , МГц
Ι	2.17	2.17	0	0
II	2.094	2.516	0	0
III	2.062	2.435	25	316
IV	2.065	2.368	86	454

В спектрах стекол серии 4 наблюдается значительное уширение сигнала, что можно связать с сильным обменным взаимодействием между парамагнитными центрами, как следствие интерпретация этих сигналов еще более затруднена, так как сверхтонкая структура сигнала очень слабо выражена.

### IV.3.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Использование метода РФЭС для анализа стекол серий **2** и **3** оказалось невозможным изза низкой концентрации меди в образцах. При малом времени накопления сигнала спектры не удавалось зарегистрировать. Увеличение времени накопления приводило к полному восстановлению меди до +1 под действием фотоэлектронов, возникающих в образце при его облучении или электронов, выбиваемых из материала окна прибора. Имеющиеся в литературе данные по РФЭС стекол в NCS системе, в которых не описывается процесс восстановления меди, а констатируется наличие ее в стекле в двух степенях окисления [248], позволяет предположить участие свинца в этом процессе. Однако наблюдающиеся в спектре линии свинца (Pb 4f<sub>7/2</sub> 138.9 эB, Pb 4f<sub>5/2</sub> 143.8 эB) соответствуют линиям в обеих модификациях PbO [249]. В области 137.5 эB, соответствующей линии Pb 4f<sub>7/2</sub> в оксиде PbO<sub>2</sub>, пика не обнаружено. Это доказывает отсутствие свинца +3 и +4 в стекле после энергетического воздействия.

Исследование образцов серии 4 показало, что под действием рентгеновского излучения в камере спектрометра в них происходит полное восстановление меди из +2 в +1 или 0. Об этом свидетельствуют различия в форме Cu2p PФЭС спектров этих образцов, полученных при малом и длительном накоплении сигнала (рис. 44). Присутствующий в них сигнал при 932.2 эВ (полуширина  $1.9 \pm 0.3$  эВ) относят к Cu2p<sub>3/2</sub> меди (+1), а сигнал при 933.5 эВ (полуширина  $3.8 \pm 0.3$  эВ) и сателлитные пики в области 940 – 945 эВ, характерные для ионов с конфиграцией d<sup>9</sup>, к Cu2p<sub>3/2</sub> меди +2. Из спектра невозможно сделать вывод относительно того, претерпевает ли медь в процессе воздействия электронов полное восстановление, так как сигнал Cu<sup>0</sup> лежит при 932.4 эВ и совпадает с сигналом Cu(+1) [250]. Наблюдаемое восстановление меди в процессе регистрации РФЭС спектров не позволяет достоверно определить ее состояние в исходном образце с помощью данного метода. При длительном накоплении наблюдаемый Cu2p РФЭС спектр образца 4\_4 является типичным для одновалентной меди. Это ограничивает использование метода РФЭС для анализа меди в стеклах.



Рис. 44. Си2р РФЭС спектр образца 4 1.

# **IV.3.4.** Спектроскопия XANES

Тонкая осциллирующая структура возникает в результате интерференции первичной волны фотоэлектрона со вторичными волнами, возникающими при ее рассеянии на атомах окружения. К-край поглощения стандарта медной фольги находится при 8979.09 эВ, с увеличением степени окисления меди он смещается в область высоких энергий. Так, в Cu<sub>2</sub>O его энергия составляет 8979.98 эВ, что соответствует переходу 1s - 4p. В стандарте CuO аналогичный переход происходит при 8983.61 эВ. Помимо него, в спектре наблюдаются максимумы при 8989.59 эВ и 8995.61 эВ. Изучение спектров XANES образцов 2\_10, 4\_1, 2\_65, 4\_4 показало наличие в них меди в двух степенях окисления (+1, +2) (рис. 45). Энергия К-края поглощения для них составляет 8981.23, 8981.21, 8980.94, 8980.93 эВ, соответственно. Ближайшее окружение меди(+1) соответствует стандарту Cu<sub>2</sub>O, а меди(+2) искаженно-октаэдрической геометрии в фосфатных стеклах [251].

Таким образом, нами показано, что ионы меди(+2), находящиеся в стеклофазе, способны влиять на окраску силикатных стекол как поглощая свет в результате d-d переходов, так и вызывая батохромный сдвиг фундаментального края путем увеличения дефектности хвостов валентной зоны. По данным ЭПР и XANES ионы меди во всех исследованных стеклах находятся в искаженном октаэдрическом окружении. Главный вклад в изменение окраски при увеличении количества свинца в стекле вносит сдвиг фундаментального края. Изменения в d-d переходах, хотя и происходят в силу понижения симметрии окружения, не приводят к заметному изменению координат цвета. Варьирование щелочного металла практически не влияет на окраску стекол. Оно не вызывает значительных изменений в положении фунда-





ментального края, но приводит к слабому смещению полосы d-d переходов в сторону больших энергий. При увеличении концентрации красителя окраска изменяется вследствие смещения положения фундаментального края. Все это показывает, что варьирование макрокомпонентов, а также концентрации меди в KPS системе позволяет изменять структуру, что создает условия для направленного синтеза стекол требуемой окраски.

## IV.4 Стекла в модельной системе K<sub>2</sub>O-PbO-SiO<sub>2</sub>, окрашенные золотом

### IV.4.1. Составы стекол и особенности синтеза

Изучение природы окраски стекол наночастицами золота проводили на тех же базовых составах в системе KPS, на которых был изучен медный хромофор. В шихту при варке стекол сверх рассчитанного количества макрокомпонентов добавляли оксид олова. Золото вводили в виде свежеприготовленного раствора H[AuCl<sub>4</sub>] отдельно от карбонатов. Это позволило значительно уменьшить примесь хлорида, большая часть которого выделяется при высушивании в виде хлороводорода. На стадии фриттования золото восстанавливалось, окрашивая фритту в пурпурный цвет. В процессе варки золото вновь переходит в расплав, в котором, по данным литературы, оно стабилизировано в силикатной матрице в степени окисления +1. Составы полученных стекол, определенные методами АЭС и ИСП-МС, приведены в таблице 23. Важным фактором, который необходимо учитывать при планировании эксперимента, является значительное улетучивание золота (до 40%) из стекла в процессе варки. Потери линейно возрастают с увеличением времени высокотемпературного синтеза. Возможны потери золота при фриттообразовании в виде паров Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> при низких температурах и в виде Au<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> выше 882K [176].

Варку стекол проводили в алундовых тиглях. Нами показано, что использование платиновых тиглей для приготовления стекол данной серии невозможно по причине частичного перехода платины в стеклофазу (2 ppm Pt в образце **5\_20** при его варки в платиновом тигле). В процессе вторичной термообработки платина, подобно золоту, образует наночастицы, которые не дают четкого пика плазмонного резонанса, но обеспечивают сильное поглощение в фиолетовой и синей областях спектра. Это значительно изменяет окраску образцов.

Образец	Co	став ма	cc. %	Coc	гав мол	ьн. %	Добавки сверх		
							100%, ppm		
	K <sub>2</sub> O	PbO	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	PbO	SiO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	Au	
5_10	11.7	11.1	77.2	8.6	3.4	88.1	440	60	
5_20	9.6	18.7	71.7	7.4	6.1	86.6	430	68	
5_30	9.2	27.0	63.9	7.6	9.4	83.0	430	71	
5_40	9.3	38.1	52.6	8.6	14.9	76.5	420	67	
5_50	9.2	48.3	42.5	9.6	21.1	69.3	430	72	

Таблица 23. Состав стекол серии 5 по данным ИСП-АЭС и ИСП-МС.

В процессе выработки лишь высокосвинцовые составы 5\_40 и 5\_50 самопроизвольно приобретают окраску, остальные требуют вторичной термообработки.

## IV.4.4.2. Зависимость окраски стекол от условий синтеза и микроструктуры

Образец **5**\_10 при выработке бесцветный. Положение фундаментального края практически совпадает с образцом **1**\_10, не содержащим никаких микрокомпонентов. Стекло не изменяет своего внешнего вида при выдержке в течение 10 ч при 600°С. Оно приобретает слабую розовую окраску только нагревании в течение шести часов при 750°С. Интенсивность окраски усиливается при увеличении времени термообработки при данной температуре. Окраска вызвана полосой плазмонного резонанса, максимум которой постепенно смещается вправо. Широкая, но симметричная форма полосы плазмонного резонанса свидетельствует о высокой симметрии наночастицы, близкой к сферической. Так, при выдержке в течение 3 ч при 750°С максимум поглощения находится при 551 нм, а при выдержке 6 ч смещается вправо до 562 нм Рассчитанные радиусы наночастиц в первом случае равны 3.7 нм (ядро Au) и 1.2 нм (оболочка SnO<sub>2</sub>), а во втором 5.2 нм и 2.9 нм соответственно.

Образец **5\_20** при выработке также остается бесцветным, однако розовая окраска проявляется при вторичной термообработке значительно быстрее (при 600°С через 0.5 ч). С увеличением времени термообработки окраска усиливается, полоса плазмонного резонанса становится более интенсивной и претерпевает последовательный сдвиг с 480 до 525 нм.

Четко выраженные очертания пик плазмона приобретает после наведения в течение 1 часа 600°С. На графике зависимости максимальной длины волны поглощения от времени вначале наблюдается быстрый рост, который затем сменяется плавным приближением к горизонтальной асимптоте, соответствующей предельному значению и предельному размеру наночастицы, который контролируется концентрацией золота в дисперсионной среде. Иными словами, положение максимума сильно меняется лишь в течение первого часа.

Процесс наведения окраски практически не влияет на положение фундаментального края, то есть не изменяет ширину оптической щели. Это связано с низкой концентрацией золота в стекле. Однако вместе с увеличением интенсивности происходит рост и поглощения в синей области спектра, между фундаментальным краем и пиком плазмонного резонанса. Это область межзонных переходов, вероятность которых возрастает по мере укрупнения наночастиц. Именно увеличение межзонного поглощения и смещение области межзонных переходов в область высоких энергий вследствие более значительного вклада непрямых переходов вносит принципиальный вклад в формирование окраски стекла, которое приобретает красный цвет. Смещение максимума плазмонного пика в этом процессе играет второстепенную роль.

Увеличение температуры приводит к ускорению процессов образования и роста наночастиц вследствие увеличения коэффициента диффузии, число наночастиц при этом не меняется. Предельное значение максимума плазмонного резонанса значительно смещается вправо вплоть до 585 нм. Так, при наведении в течение 30 ч при температуре 700°С пик находится при 582 нм, стекло имеет синий цвет.

Стекло **5\_30** бесцветно при выработке, и подобно образцу **5\_20** приобретает окраску при наведении в течение получаса при 600°С. Пики плазмонного резонанса образцов **5\_30** с разным временем термической обработки оказываются смещенными примерно на 20 нм вправо по сравнению со стеклами серии **5\_20** с той же термической предысторией. Так, образец **5\_30**, выдержанный в течение 10 ч при 650°С хаарктеризуется плазмонной частотой 540 нм, что соответствует наночастице радиусом 10.8 нм, окруженной оболочкой из диоксида олова радиусом 1.7 нм.

Образцы 5 10 - 5 30 при вторичной термообработке ведут себя одинаково.

Происходящие при этом процессы могут быть разделены на (1) индукционный период, за время которого происходит образование кластеров золота, в том числе и заряженных, (2) стадию роста, контролируемую диффузией, за время которой кластеры превращаются в наночастицы, которые увеличиваются в размерах, причем число наночастиц на этом этапе остается постоянным, (3) оствальдовское созревание, когда число наночастиц уменьшается при сохранении занимаемого ими общего объема. Это происходит за счет растворения более мелких частиц в дисперсионной среде, и увеличения размера более крупных (рис. 46).



Рис. 46. Спектр поглощения образца **5\_20**, наведенного при 600°С 30, 45, 60 и 240 мин и изменение положения максимума поглощения от времени термообработки.

Об окончании индукционного периода можно судить по появлению окрашивания, вызванного наночастицами. Для обсуждаемых образцов он составляет примерно 30 мин. Использование активации гамма-лучами позволяет сократить время индукционного периода до 10 мин, что согласуется с данными литературы [125].

Стадия роста протекает до тех пор, пока все атомы золота из стеклофазы не превратятся в наночастицы, размер которых последовательно возрастает. Для описания оптических свойств металлических наночастиц небольшого размера в рамках теории Ми применимо дипольное квазистатическое приближение, в котором наночастицу с размером, много меньше длины волны ( $\lambda < 20$  нм), рассматривают как диполь. В этом случае действие на частицу электромагнитной волны равносильно воздействию на нее постоянного электрического поля. Для сферической наночастицы это соответствует одному пику плазмонного резонанса. Радиус частицы пропорционален кубическому корню из сечения поглощения, то есть зависит от интенсивности пика плазмонного резонанса. Рассчитанная по теории Ми длина волны плазмонного резонанса для стекла 5 20, имеющего  $n_D = 1.52$ , составляет 523 нм (таб. 24). Она примерно соответствует экспериментальным данным (гауссовой компоненте плазмонного резонанса в спектре поглощения). Однако при увеличении времени вторичной термообработки пик плазмонного резонанса постепенно сдвигается в сторону низких энергий. Данный факт требует объяснений. Аналогичный сдвиг максимума плазмонного пика при увеличении времени термообработки описан в литературе [95] для рубиновых стекол, также содержащих добавку оксида олова. Объяснение это факту в литературе отсутствует. В то же время известно, что при наличии у наночастицы диэлектрической оболочки с показателем преломления, большим показателя преломления окружающей среды ( $n_D(SnO_2) = 2.006$ ), полоса плазмонного резонанса претерпевает батохромный сдвиг [252]. Проведение контрольного эксперимента на некоторых стеклах, аналогичных серии 5, но без добавки оксида олова, показало правильность данного предположения. В стеклах, не содержащих SnO<sub>2</sub>, смещения

Таблица 24. Максимумы полосы плазмонного резонанса и координаты цвета образца **5\_20** с различным временем вторичной термообработки при 600°С.

Время,	Максимум	Радиу	С, НМ	Окраска в RGB			
МИН	пика плазмонного	Ядро	оболочка	L	a	b	
	резонанса,						
	HM						
15	475	8.2	0	78.98	20.58	30.97	245 181 139
30	490	10.4	0	43.89	30.49	40.47	159 81 36
60	503	12.5	0.7	34.78	43.97	49.16	149 43 0
240	521	17.5	3.8	5.45	29.11	9.40	51 0 0

пика плазмонного резонанса не наблюдается. Таким образом, нами доказано участие оксида олова в процессе формирования наночастиц.

Согласно расчету, экспериментальное значение максимума пика плазмонного резонанса для образца **5\_20** с максимальным временем выдержки соответствует сферической наночастице с радиусом 17.7 нм, окруженной оболочкой из SnO<sub>2</sub> радиусом 0.6 нм. Таким образом, общий радиус наночастицы составляет 18.3 нм. Размер наночастицы определяется концентрацией золота в стекле. При понижении количества золота в три раза ядро наночастицы имеет радиус 6.9 нм, а оболочка 0.3 нм, что соответствует плазмонному пику при 507 нм. Увеличение температуры пик плазмонного резонанса претерпевает сильный батохромный сдвиг, вызванный увеличением оболочки. Так, при выдерживании образца **5\_20** при 700°C в течение 30 мин пик плазмонного резонанса находится при 590 нм, что соответствует сфере радиусом 2.8 (ядро) + 9.0 (оболочка) нм. Таким образом, радиус оболочки более чем в три раза превышает радиус ядра. При моделировании размеров наночастиц золота в стеклах ролью оболочки из SnO<sub>2</sub> часто пренебрегают, не учитывая его роль в стабилизации наночастиц золота [136].

При малых временах термообработки образца **5**\_**10** максимум плазмонного резонанса лежит левее рассчитанного по теории Ми. Он смещен от расчетного значения влево, в сторону высоких энергий. Известно, что в этой области лежат полосы поглощения кластеров золота. Так, для кластеров Au<sub>12</sub> и Au<sub>20</sub> характерен интенсивный пик при 350 нм [253]. Можно предположить, что полосы плазмонного резонанса с максимумом ниже 500 нм, соответствуют поглощению крупных кластеров золота, которые, обладая очень высокой поверхностной энергией, стремятся к дальнейшему укрупнению.

Роль олова заключается и в контроле размера образующихся наночастиц. В литературе [93] высказывалось предположение, что оксид олова не дает наночастицам преодолевать какойто критический размер. Рост наночастиц на стадии остальдовского созревания прекращается вследствие покрытия их тонкой оболочкой из оксида олова, которая не дает более мелким частицам растворяться, препятствуя диффузии золота в стеклофазу.

Высокосвинцовые составы **5\_40** и **5\_50** заметно отличаются от трех других из этой серии. Во-первых, они являются самонаводящимися, то есть образование наночастиц начинается уже во время их выработки на чугунную плиту. Это соответствует предположению о том, что в стекле сразу образуется много зародышей, скорость образования которых выше скорости их роста. В низкосвинцовых составах зародышей образуется меньше, но они медленнее растут вследствие высокой вязкости расплава. В результате этого наночастицы достигают больших размеров.

Образец **5\_40** в процессе выработки окрашивается неравномерно: те участки, которые быстро остывают, остаются бесцветными, а другие, дольше удерживающие тепло, краснеют. При вторичной термообработки при 600°С пик плазмонного резонанса сначала увеличивается по интенсивности, а затем, примерно через час после ее начала, начинает смещаться влево на 10 нм, постепенно достигая предельного значения, которое, таким образом, оказывается меньше, чем первоначальное. Такое смещение практически не влияет на изменение окраски образца, существенный вклад в которую, как было указано выше, вносят межзонные переходы.

Данный факт, хотя и был зафиксирован еще в классическом труде Вейля [95], до сих пор не получил объяснения. Стекловидное состояние вещества метастабильно и при термообработке стремится к кристаллизации. Использование фазовой диаграммы для анализа данной системы позволяет нам провести различие между составами **5**\_10 - **5**\_30 с одной стороны и **5**\_40, **5**\_50 - с другой (рис. 37). Три низкосвинцовых состава лежат в области первичной кристаллизации SiO<sub>2</sub>, характеризующейся высокими значениями температуры ликвидуса. При температуре вторичной термообработки система в этой области составов характеризуется высокой вязкостью, которая служит препятствием для протекания фазового разделения.

Таблица 25. Максимумы полосы плазмонного резонанса и координаты цвета образца **5\_40** с различным временем вторичной термообработки при 600°С.

Время,	Максимум	Paccy	итанный	Координа	аты цвета в	CIE-Lab	Окраска в
МИН	пика	радиу	yc				RGB
	плазмонного	наноч	настицы,				
	резонанса,	HM					
	HM	Ядро	Оболочка	L	а	b	
15	537	8.3	0.6	78.86	17.59	1.90	228 184 192
30	538	10.5	0.8	59.69	32.77	2.13	198 121 142
60	539	10.6	0.9	56.39	35.97	1.29	193 109 135
120	532	10.7	0.7	55.94	40.46	8.79	200 104 121
180	528	10.9	0.8	56.05	42.37	7.75	203 102 123
240	528	10.9	0.8	51.56	39.78	7.25	186 93 113

Состав **5\_40** практически совпадает с точкой тройной эвтектики в поле первичной кристаллизации тройных силикатов свинца и калия. Температура этой эвтектики 690°С [59], всего лишь на 90 °С выше, чем температура вторичной термообработки. При 600°С вязкость системы значительно ниже, чем низкосвинцовых стекол **5\_10 - 5\_30**. Результаты оптического малоуглового рассеяния подтверждают факт структурных изменений в стеклофазе, которые усиливаются в присутствии золота. На микрофотографии образца **5\_40**, подвергнутого термообработке при 600°С в течение 1 ч, видны темные области размером 100 - 200 нм,

картирование которых показало, что они обогащены свинцом (рис. 47). Распределение калия между областями, обогащенными кремнием, и областями с повышенным содержанием свинца, не удается оценить, так как при увеличении силы пучка ускоряется диффузия и происходит переход ионов калия из одной области в другую.



Рис. 47. а) Темнопольное ПРЭМ иображение образца **5\_40** после термообработки при 600°С 1 час выделение зародышей новой фазы, обогащенной свинцом и б) наночастица золота.

Находящиеся в стеклофазе наночастицы золота размером около 20 нм имеют сферическую форму (рис. 47 б). Они находятся в областях, обедненных свинцом, но обогащенных кремнеземом. Это приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости среды вокруг наночастиц, что приводит к гипсохромному сдвигу полосы плазмонного резонанса. Стекло 1 40 имеет n<sub>D</sub> 1.57; в отдельных областях он существенно повышается за счет выделения микронеоднородностей с низким содержанием свинца (у чистого SiO<sub>2</sub> n<sub>D</sub> 1.46). Чем меньше коэффициент преломления, тем больше энергии требуется для возбуждения резонанса. Локальное изменение показателя преломления изучены на примере фототерморефрактивных стекол. Они содержат в своем составе фоточувствительные добавки, выступающие в роли окислителей и восстановителей, в качестве которых в промышленных составах используют оксид церия(+3) и галогениды серебра соответственно [254]. Вследствие более высокого окислительного потенциала золота в расплаве по сравнению с серебром [255], процесс восстановления Au(+1) до Au(0) протекает легче и не требует предварительной фотохимической активации.

Расчеты показывают последовательный рост ядра наночастиц от 8.3 до 10.9 нм при сохранении средней толщины оболочки в пределах 0.6 - 0.9 нм.

Гипосохромный сдвиг полосы плазмонного резонанса, аналогичный наблюдаемому нами в образце **5\_40** (рис. 48), описан для стекла состава 50SiO<sub>2</sub>·20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·20B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5CaO·2Li<sub>2</sub>O·3MgO масс, допированного 1% золота [256]. Рост наночастиц активировали обработкой образца наносекундным лазером Nd:YAG с последующей вторичной термообработкой. При увеличении количества импульсов полоса плазмонного резонанса смещается в область высоких энергий.



Рис. 48. Спектры поглощения **5\_40** после термообработки при 600°С и изменение максимума полосы плазмонного резонанса от времани термообработки.

Образец **5\_50** уже при выработке целиком приобретает красный цвет. Вторичная термообработка приводит к усилению интенсивности окраски и слабому батохромному сдвигу максимума полосы плазмонного резонанса, наиболее заметному в течение первого часа. Рассчитанный радиус наночастиц выше, чем в стекле **5\_40**, при максимальном времени термообработки он составляет 14.6 нм (ядро) и 2.6 нм (оболочка) (таб. 26).

Различие в характере смещения пика плазмонного резонанса в образцах **5\_50** и **5\_40** может быть связано с тем, что в первом из них микрогетерогенная структура возникает уже при выработке, а во втором перестройка микроструктуры происходит в процессе вторичной термообработки (рис. 49).

Полученные нами свинцовые силикатные стекла, содержащие наночастицы золота, могут заменить красные светофильтры, изготавливаемые на основе стекла "селеновый рубин". В цветовом пространстве CIE-Lab координаты цвета промышленных фильтров КС10 - КС15 [258] лежат на той же прямой, на которую попадает образец **5\_20**, подвергнутый вторичной термообработке в течение 4 часов при 660°C. Его состав лежит между точками, соответствующими цветофильтрам КС14 и КС13. Таким образом, данное стекло можно использовать как альтернативу промышленным составам, содержащим кадмий и селен.

Таблица 26. Максимумы полосы плазмонного резонанса и координаты цвета образца **5\_50** с различным временем вторичной термообработки при 600°С.

Время,	Максимум	Рассчи	танный	Координ	аты цвета	в СІЕ-	Окраска в
МИН	пика	радиус	;	Lab			RGB
	плазмонного	наноча	стицы, нм				
	резонанса,	Ядро	Оболочка	L	a	b	
	HM						
0	538	8.2	0.4	76.70	17.63	-1.07	221 178 192
30	547	11.6	1.4	29.32	38.46	-1.61	120 38 73
60	551	12.1	2.2	20.44	27.36	-2.94	83 30 55
120	550	13.1	2.4	14.18	27.99	-2.03	69 14 40
480	546	14.1	2.6	18.24	34.71	0.01	87 14 46



Рис. 49. Спектры поглощения 5 50 после термообработки при 600°С.

### IV.4.4.3. Роль олова в стабилизации наночастиц золота

Направленное введение микроколичеств диоксида олова ускоряет процесс образования наночастиц. В литературном обзоре представлены разные мнения относительно роли олова в этом процессе. Исторически одновременное введение золота и олова в шихту связано с использованием кассиева пурпура, который стал использовать для варки рубинового стекла Иоганн Кункель. Как показало исследование образцов, найденных на месте лаборатории Кункеля [159], эти стекла (16.71% K<sub>2</sub>O, 2.33% Na<sub>2</sub>O, 1.54% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.98% CaO, 1.51% PbO, 75.5% SiO<sub>2</sub>) помимо небольшого количества олова (524 ppm SnO<sub>2</sub>) содержат в себе также железо (0.18% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), которое участвует в процессе восстановления золота.

Для изучения степени окисления олова в исследуемых нами составах было проведено исследование образцов методом мессбауэровской спектроскопии. Для повышения скорости накопления сигнала использовался специальный образец стекла **4\_40a** с повышенным

содержанием SnO<sub>2</sub> (1.50% вместо 0.05%). В спектре, полученном при комнатной температуре (рис. 50), присутствует единственный сигнал в спектре, который представляет собой плохо разрешенный дублет с химическим сдвигом  $\delta = -0.26\pm0.01$  мм/с, соответствующий олову в степени окисления +4. Отрицательный знак химического сдвига показывает, что олово находится в окружении, обеспечивающем более ионный характер химической связи, чем в стандарте, в качестве которого использовался BaSnO<sub>3</sub>. Полученные значения химического сдвига и квадрупольного расщепления ( $\Delta$ =0.37±0.02 мм/с) доказывают, что атомы олова в стекле находятся в октаэдах [SnO<sub>6</sub>] [258]. В области более высокого химического сдвига можно заметить едва заметное уширение сигнала в области ( $\delta$ =2.8 - 3.8 мм/с), которая соответствует олову +2, находящемуся в тригонально-пирамидальном окружении [SnO<sub>3</sub>].

По литературным данным, количество олова(+2) в стеклах составляет примерно 0.1 - 0.5% от общего его количества. Такая концентрация превышает чувствительность метода Мессбауэровской спектроскопии. Считая, что данное соотношение сохраняется и в стеклах, содержащих 500 ppm SnO<sub>2</sub>, можно утверждать, что концентрация олова(+2) в стекле составляет 0.5 – 2.5 ppm. Присутствие олова(+2) в стекле не удается подтвердить методом электронной спектроскопии, так как отвечающие ему полосы переходов в ближнем УФ-диапазоне закрыты переходами в свинце. Расчеты показывают, что даже в отсутствие стеклофазы энергия Гиббса диссоциации SnO<sub>2</sub> с выделением кислорода с ростом температуры стремится к нулю, что делает процесс восстановления олова термодинамически более благоприятным [259].



Рис. 50. Мёссбауэровский спектр на ядрах <sup>119</sup>Sn стекла 2\_40Au, содержание SnO<sub>2</sub> в стекле 1.5 масс%. Стандарт - BaSnO<sub>3</sub>. T = 298K.

Имеющегося в стекле количества олова(+2), таким образом, недостаточно для полного восстановления золота, концентрация которого по данным ИСП-МС составляет от 150 до 250 ppm. Кто же выступает в роли восстановителя? Известно, что образование наночастиц золота в стеклах происходит и в отсутствие олова, но этот процесс требует большего времени. Непосредственным восстановителем может выступать концевой атом кислорода силикатной матрицы, который находится в ближайшем окружении атома золота. В результате одноэлектронного переноса, он превращается в радикал  $\cdot$ O–, который образует Е-центр и тем самым вносит незначительный вклад в изменение ширины запрещенной зоны. Присутствующее в некоторых исследуемых стеклах железо (0 – 100 ppm Fe), около 10% из которого находится в виде Fe(+2), также может выступать в качестве восстановителя [95].

В литературе высказано предположение [142], что олово выступает в качестве катализатора в процессе восстановления ионов Au<sup>+1</sup> до Au<sup>0</sup>, то есть фактически служит переносчиком кислорода от ионов Au(+1), связанных с ним в силикатной матрице, до свободных молекул O<sub>2</sub>. Из образца стекла массой 100 г, содержащего 200 ppm Au, в процессе наведения окраски теоретически должно выделиться 0.57 мл кислорода. Визуально никаких изменений стекла, помимо появления окраски, в процессе термообработки не происходит. Это позволяет предположить, что в процессе термообработки образующийся кислород медленно диффундирует к поверхности. Образцы стекла одного и того же состава, но с разным (1.50% и 0.05%) количеством диоксида олова в процессе вторичной обработки ведут себя одинаково, что подтверждает имеющиеся в литературе данные [117]. В цитируемой работе описывается образование стекла золотой рубин в результате плавления NCS-стекла в тиглях из сплава 95% Pt масс, 5% Au масс. При плавлении из тигля в расплав переходит примерно 5 ppm Au, однако красная окраска появляется только при наличии в стекле диоксида олова. Это свидетельствует о существовании в расплаве равновесия  $2Au + O_2 = 2Au^+ + 2O^{2-}$ , которое при повышении температуры незначительно смещается вправо. Роль олова в этом процессе требует дополнительного обсуждения. В литературе известны металлорганические соединения и комплексы со связью Au-Sn, например, Ph<sub>3</sub>Au-SnCl<sub>3</sub> [260]. В этом соединении атомы Au и Sn находятся на расстоянии 2.75 Å, равном сумме их ковалентных радиусов. Предполагая, что в стекле группировка [AuO<sub>2</sub>] оказывается расположенной рядом с [SnO<sub>3</sub>], между s-электронной парой Sn(+2) и HCMO-орбиталями Au(+1) начинается взаимодействие [261], которое приводит к одноэлектронному переносу и формальному уменьшению заряда на атоме золота: Au(+1)...Sn(+2) → Au(0)...Sn(+3). Образующаяся пара Au...Sn при температуре вторичной термообработки получает подвижность. При взаимодействии двух таких частиц происходит электронный перенос, приводящий к образованию кластера Au<sub>2</sub> и диспропорционированию олова(+3): 2Au(0)...Sn(+3) → Au<sub>2</sub> + Sn(+2) + Sn(+4). Данная модель придает химический

смысл встречающимся в технологической литературе утверждениям о том, что диоксид олова увеличивает растворимость золота в стекле.

Возможен и фотохимический механизм восстановления, известный по фототерморефрактивным стеклам [254]. Согласно нему, под действием кванта энергии олово(+2) (или другой присутствующий в стеклофазе восстановитель, в роли которого может выступать и железо(+2)), отдает электрон, который создает один NBO в октаэдре из атомов кислорода, окружающих олово(+4) :

$$\operatorname{Fe}^{2^+} + hv \rightarrow \operatorname{Fe}^{3^+} + e^-$$
или  $\operatorname{Sn}^{2^+} + hv \rightarrow \operatorname{Sn}^{3^+} + e^-$ ,  
 $e^- + [\operatorname{SnO}_6] \rightarrow [\operatorname{SnO}_6]^-$ .

Последующий рост кластеров контролируется диффузией. Нельзя исключать и образование низкозарядных кластеров, подобно тем, которые стабилизированы органическими фосфинами (Au<sub>8</sub>L<sub>7</sub><sup>2+</sup>, L = PPh<sub>3</sub>) [262].

Образующиеся группировки  $[SnO_6]^-$ , содержащие один концевой атом кислорода с находящимся на нем "лишним" электроном, восстанавливают остающиеся в стекле ионы золота(+1) и заряженные молекулярные кластеры, концентрация которых в стекле низка, превращаясь обратно в диоксид олова ( $[SnO_6]^0$ ):

$$Au^{+} + [SnO_6]^{-} \rightarrow [SnO_6]^{0} + Au_n^{0}$$
$$Au_n^{+} + [SnO_6]^{-} \rightarrow [SnO_6]^{0} + Au_n^{0}$$

Формирование и рост наночастиц золота происходит за счет термической диффузии. В процессе формирования наночастиц атомы золота не теряют связь с диоксидом олова, создавая вокруг себя оболочку. В ее формировании участвуют только те атомы олова, которые находятся вблизи атомов золота и принимают участие в их восстановлении. Возникающая оболочка из SnO<sub>2</sub> стабилизует частицы, тормозит процесс оствальдовского созревания. Именно благодаря олову наночастицы в стекле приобретают некоторый предельный размер. Электронный спектр и, соответственно окраска стекла, начиная с некоторого времени вторичной термообработки, практически не меняются. Время достижения конечной окраски зависит от состава стекла, оно тем меньше, чем выше количество свинца. Размер образующихся наночастиц определяется концентрацией золота и наличием оболочки. При одинаковой концентрации золота в среде наибольший размер имеют наночастицы, формирующиеся в условиях наиболее высокой вязкости, где диффузия происходит с более низкой скоростью, вследствие чего образуется меньшее количество зародышей и наблюдается их более медленный рост.

Аналогичную олову роль играет и селен, также имеющей большое сродство к золоту.

Изучение стекол в системе KPS, допированных золотом и диоксидом олова, позволяет сделать следующие выводы:

1) Окраска стекол определяется поглощением света сферическими наночастицами золота, вклад в которое вносят межзонные переходы и поверхностный плазмонный резонанс.

2) Диоксид олова стабилизирует наночастицы, препятствуя их дальнейшему росту через оствальдовское созревание при достижении предельного размера.

3) Батохромный сдвиг полосы плазмонного резонанса с увеличением времени вторичной термообработки вызван формированием вокруг наночастиц оболочки из диоксида олова.

3) Предельный размер наночастиц определяется составом стекла и температурой термообработки.

4) В легкоплавком составе, лежащем в точке тройной эвтектики, в процессе вторичной термообработки образуется микронеоднородная структура, в результате которой наночастицы золота оказываются в среде с более низкой диэлектрической проницаемостью. Это приводит к сложной зависимости пика плазмонного резонанса от времени термообработки, характеризующейся гипсохромным сдвигом, то есть к нелинейному изменению координаты цвета стекла в процессе вторичной термообработки.

## IV.5 Стекла в NCS-системе с эффектом дихроизма

## IV.5.1. Обсуждение синтеза и состава

Первоначальная задача состояла в получении стекла с эффектом дихроизма. Для этого нами был выбран описанный в литературе состав стекла кубка Ликурга. Полученный образец 6 0 по количеству макрокомпонентов соответствует литературным данным по стеклу кубка Ликурга [3], но незначительно отличается от него содержанием золота и серебра, которое постоянно меняется в процессе варки вследствие улетучивания компонентов. Образец представляет собой прозрачное стекло, окрашенное в зеленый цвет. При вторичной термообработке стекло теряло прозрачность и приобретало различную окраску в проходящем (зеленая) и отраженном (красная) свете. Изучение состава образца 6 0 методом и ИСП-МС/АЭС показало, что его состав несколько отличается от исторического стекла, взятого за основу. Это связано с улетучиванием некоторых компонентов в процессе варки. Так, в процессе варки за счет улетучивания оксида натрия увеличилось содержание оксида кальция и кремнезема. Значительно изменилось и соотношение Ag/Au, что связано со значительной (40%) потерей золота. Тем не менее, полученное стекло полностью воспроизводит оптические свойства исторического образца. Это говорит о том, что данные функциональные свойства достижимы для стекол, лежащих в определенной области составов. На фазовой диаграмме составу стекла кубка Ликурга отвечает точка, лежащая в поле кристаллизации тридимита, (870°С). Его состав соответствует составам натриевых римских стекол с низким содержанием калия (<1% K<sub>2</sub>O) и магния (<4% MgO), которые получали на основе троны из Wadi Natrum (рис. 51). Область точек, отвечающая данной серии стекол на треугольнике составов, расположена вблизи этой точки на линии двойной эвтектики SiO<sub>2</sub> - девитрит, что отвечает условиям варки в условиях температурного контроля [175] при отсутствии строго контроля состава.

На рис. 51 схематично показаны области составов, в которых в NCS-системе возможно фазовое разделение с образованием двух стекол. В области, наиболее богатой кремнеземом, происходит спинодальный распад, а в стеклах с большей основностью выделяющаяся фаза имеет форму капель. Получению стекол, составы которых расположены вблизи вершины SiO<sub>2</sub> треугольника составов в древности препятствовала их высокая температура размягчения. Состав исследуемого стекла находится на границе фазового разделения в NCS-системе или даже вблизи ее. В отсутствии микрокомпонентов стекло указанного состава не содержащее никаких добавок даже при длительном выдерживании при температурах 500 - 700°C не

изменяет своего внешнего вида и микроструктуры. Фазового разделения в нем нами не наблюдалось. Образец **6\_0** в этих условиях при термообработке при 600°C в течение 10 часов становился двухфазным. Таким образом нами доказана роль микрокомпонентов в фазовом разделении.



Рис. 51. (а) Составы римских стекол из раскопок в Augustia Pretoria [175]. Состав стекла кубка Ликурга отмечен цветом; (б) Области устойчивости однофазных и двухфазных стекол в NCS-системе: 1 – критическая темп. расслаивания, 2 – предел спинодального распада, 3 – предел несмешиваемости, 4 – граница образования стекол при закалке, 5 – граница образования стекол при медленном охлаждении.

Стекло кубка Ликурга представляет собой сложную многокомпонентную систему, образовавшуюся как в результате направленного ввода отдельных компонентов, так и случайного попадания примесей. Основу стекла составляет NCS-система, содержащая около 10 микрокомпонентов. Исходя из анализа литературных данных нами была сформулирована гипотеза, согласно которой за возникновение функциональных свойств этого материала ответственны не все микрокомпоненты, а лишь их часть. Это позволило уменьшить количество микрокомпонентов. Проведение серии экспериментов по последовательному исключению микрокомпонентов (PbO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>) показало, что функциональными микрокомпонентами, присутствие которых необходимо для возникновения дихроизма, являются оксид железа, золото, серебро, оксид фосфора, вводимый в стекло в виде фосфатов кальция. В дальнейшем будут обсуждаться стекла состава Na<sub>2</sub>O·0.54CaO·5.22SiO<sub>2</sub>, содержащие определенный набор допантов. Данный состав близок составам современных промышленных натриево-силикатных стекол (64 - 80% SiO<sub>2</sub>, 0 - 5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 9 - 18% Na<sub>2</sub>O, 0 - 5% K<sub>2</sub>O, 2 - 15% Na<sub>2</sub>O) содержанием щелочей. Его теоретическая оптическая основность 0.62 ниже, чем у

оконного стекла. В американском патенте 2014 г [264] указано, что стекла, содержащие 60 - 85% SiO<sub>2</sub>, 1 - 25% Na<sub>2</sub>O, 1 - 25% CaO становятся двухфазными при введении в них определенных микродобавок, состав которых не уточняется. При этом авторы дают указание на отсутствие в их составе лития, фтора и свинца.

Состав полученных стекол отличается от расчетного исходя из шихты. При варке стекол, содержащих золото (образцы **6\_0** - **6\_2**, **6\_5** - **6\_7**), происходит его потеря от 46%, до 78%. Таблица 27. Состав стекол серии **6**.

№ Образца	Состав	в стекла	, массо	вые % и	ли ррт	(для А	g, Au)		
	Макро	компон	енты	Микро	Микрокомпоненты				
	Na <sub>2</sub> O	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$P_2O_5$	CoO	Ag	Au	
6_0*	13.1	6.5	73.5	1.50	0.20	-	237	40	
6_1	14.9	7.2	74.9	1.65	0.29	-	257	22	
6_2	14.0	7.6	75.5	1.63	0.18	-	226	32	
6_3	15.7	7.3	74.2	1.66	0.39	-	-	81	
6_4	15.3	7.5	74.2	1.65	0.32	-	260	-	
6_5	14.6	7.4	75.4	1.6	-	-	272	52	
6_6	15.0	7.6	76.3	-	0,2	-	261	45	
6_7	14.9	7.2	75.3	1.6	0.2	0.02	261	45	
6_8	12.6	6.4	64.0	15.9	0.2	-	250	58	
6_9	15.3	7.5	75.4	-	-	-	-	49	
6_10	14.6	7.1	75.6	1.68	-	-	-	82	

\* Также содержит К<sub>2</sub>O 0.9%, MgO 0.6%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.5%, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.3%, CuO 0.04%, MnO<sub>2</sub> 0.45%, PbO 0.2%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1%, TiO<sub>2</sub> 0.064, SnO<sub>2</sub> 0.01; все остальные стекла содержат 0.7 – 0.9% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, происходящего из песка и материала тигля

Потеря серебра при варке меньше и составляет 11 - 40%. Количество оксида натрия в стекле в процессе синтеза уменьшается на 1 - 2%. Содержание остальных компонентов практически не меняется. Из анализа ICP-MS так же можно увидеть, что в стекле появляется 0.3% - 0.5% алюминия, что соответствует 0.6% - 1% масс. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в стеклах. Это объясняется взаимодействием стекломассы с материалом тигля в процессе варки.

Стекла **6\_0** - **6\_7** и **6\_9** - **6\_10** по данным дилатометрии имеют  $T_g 579\pm1^\circ$ C,  $T_d 661\pm1^\circ$ C, образец **6\_8** имеет  $T_g 565\pm1^\circ$ C,  $T_d 625\pm1^\circ$ C, что согласуется с литературными данными о влиянии оксида железа на характеристические температуры стекла [265].

Рассмотрим каждое из стекол по отдельности. Образцы 6\_1, 6\_2 представляют собой упрощенный состав стекла кубка Ликурга, содержащий все микрокомпоненты (золото, серебро, оксид фосфора, оксид железа), но с различным атомным соотношением Ag/Au (21 в 6\_1 и 51 в 6\_2).

Составы полученных стекол по содержанию макрокомпонентов отличаются от состава стекла кубка Ликурга, описанного в литературе. Отклонения составляют 3% SiO<sub>2</sub>, 1.1% CaO и 1% Na<sub>2</sub>O. Фигуративная точка, отвечающая составу стекла, показана на рис. 103 Таким образом, полученное стекло на фазовой диаграмме находится в поле кристаллизации тридимита. Оно распложено вблизи линии, отделяющей область, в которой наблюдается фазовое разделение.

Полученные в результате варки стекла  $6_0 - 6_5$  имеют зеленый цвет, они прозрачные и не проявляют признаков дихроизма. Образцы рентгеноаморфны. Их окраска обусловлена ионами Fe(+3) и Fe(+2). В отличие от них образец  $6_6$  бесцветен, а образец  $6_7$  имеет синий цвет, обусловленный присутствием кобальта, на фоне которого окраска стекла железом не заметна. Стекло  $6_8$  на тонком сколе имеет грязно-зеленый цвет.

После вторичной термообработки в течение часа при 600°С стекла 6\_0, 6\_1, 6\_2, 6\_7 становится полупрозрачным из-за фазового разделения и приобретает дихроизм. Стекло 6\_8 становится глушеным, в тонком слое желто-коричневым.

## IV.5.2. Оптические свойства стекол до вторичной термообработки

В спектрах стекол, содержащих железо, фундаментальный край оказывается смещен в область низких энергий, но при этом не распространяется на видимую область. Окраска стекол обусловлена поглощением ионов железа(+2) и железа(+3). Ион Fe(+2), находящийся в силикатной матрице, дает широкий пик с пологим максимумом в ближней ИК области, который захватывает видимому часть спектра. Широкий пик с пологим максимум в районе 1100 нм соответствует переходу  ${}^{5}T_{2}(D) - {}^{5}E(D)$  в октаэдрах [FeO<sub>6</sub>]. В работе [266] высказано предположение об отнесении этого пика к  ${}^{5}E - {}^{5}B_{1}$  переходу в квадратной пирамиде [FeO<sub>5</sub>], что не исключает и возможность пятикоординационного окружения (рис. 52). Возможно предполагать также и тетрагонально искаженное шестикоординационное окружение с симметрией C<sub>4v</sub>. Ионы Fe<sup>2+</sup> придают стеклам голубавато-зеленоватый цвет. Пик при 2000 см<sup>-1</sup>, соответствующий переходу  ${}^{5}E(D) - {}^{5}T_{2}(D)$  в тетраэдрах [FeO<sub>4</sub>] нами не обнаружен. Известно, что соотношение железа(II), находящегося в октаэдрических и тетраэдрических позициях составляет от 10 : 1 до 100: 1 [266]. В щелочных ферросиликатных стеклах с мольным содержанием железа около 8% железо(+2) по данным Мессбауэровской спектроскопии имеет КЧ 4 и 5.

Полосы поглощения иона Fe(+3) представлены в ближней УФ и фиолетовой области видимого спектра с максимумами при 380, 414 и 438 нм, соответствующим  ${}^{6}A_{1} - {}^{4}T_{2}$ ,  ${}^{6}A_{1} - {}^{4}T_{1}$  и  ${}^{6}A_{1} - {}^{2}T_{2}$  переходам соответственно. Самый интенсивный пик находится при 380 нм. О соотношении железа Fe<sup>2+/</sup>Fe<sup>3+</sup> можно судить по относительной интенсивности полос поглощения при 1050 и 380 нм по формуле  $\frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}} = \frac{0,133*(E_{1050} - 0,036)}{E_{380} - 0,036}$ , где E – экстинкция (E = - lgD) [267]. Величины D и E зависят от толщины и требуют пересчета на равную толщину

(1 см) с поправками на отражение), полностью влияние отражения можно исключить, регистрируя пропускание при двух толщинах стекла. В стекле **6\_1** это отношение составляет 0.154, а в **6\_2** - 0.142. Таким образом, большая часть железа находится в степени окисления +3, что соответствует слабо окислительным условиям варки в электропечи.



Рис. 52. Спектр поглощения образца 6\_5.

Ярко-синяя окраска образца 6\_7 вызвана ионами кобальта, находящимися в тетраэдрическом окружении ( ${}^{4}A_{2}(F) - {}^{2}T_{2}(G)$  533 нм,  ${}^{4}A_{2} - {}^{4}T_{1}(P)$ , 598 нм,  ${}^{4}A_{2}(F) - {}^{2}T_{1}(G)$  и  ${}^{4}A_{2}(F) - {}^{2}T_{2}(G)$  643 нм).

## IV.5.3. Изменения в стекле при вторичной термообработке

В результате вторичной термообработки при 500 - 650°С образцы изменяли окраску, а некоторые из них и теряли прозрачность. Эти процессы можно разделить на несколько последовательных стадий:

1) образование наночастиц,

2) фазовое разделение,

3) кристаллизация одной из фаз.

Образование наночастиц наблюдалось только в стеклах, содержащих золото или одновременно золото и серебро. Образцы **6\_4**, который содержит серебро, но не содержит золота, при вторичной термообработке не менял окраски. Это соответствует литературным данным, согласно которым для получения наночастиц серебра требуется восстановительная атмосфера или более мощная энергетическая активация. С целью выделения наночастиц серебра стекло **6\_4** зеленого цвета было подвергнуто термообработке в атмосфере водорода при 600°С в течение 80 мин. При этом образец приобрел желто-зеленую окраску. Ей соответствует широкий пик асимметричный плазмонного резонанса с максимумом при 425 нм. Расчеты показывают, что он соответствует эллиптическим наночастицам серебра с размером 2.4 – 2.8 нм.

Образец **6\_9**, представляющий собой NCS-систему, допированную только золотом, при вторичной термообработке приобретает красный цвет лишь при длительном температурном воздействии. Пик плазмонного резонанса появляется лишь при выдержке при 600°C в течение 10 часов. Он представляет собой симметричный сигнал с максимумом при 510 нм.

Введение в NCS систему еще одного дополнительного компонента - оксида железа (образец **6\_3**) - приводит к ускорению образования наночастиц. Едва заметная глазом окраска стекла, появляется уже после 15-минутной выдержки при 600°С. Дальнейшее выдерживание в изотермических условиях приводит к усилению пика плазмонного резонанса и его последовательному смещению вправо до 505 нм. Это находится в соответствии с оствальдовским созреванием наночастиц, при котором с течением времени размер наночастиц возрастает, а их число уменьшается, при этом суммарный объем всех частиц не изменяется [268]. Наибольшее смещение пика, соответствующее высокой скорости роста, наблюдается в первые два часа. Это соответствует

После пятичасовой выдержки смещения пика плазмонного резонанса не происходит, в отличии от образцов серии 4, где оно было вызвано увеличением оболочки из SnO<sub>2</sub>. Симметричный пик плазмонного резонанса соответствует высокой симметрии образующихся наночастиц, условно принимаемой за сферическую. Компьютерное моделирование, основанное на теории Ми, позволяет оценить размеры наночастиц (табл. 28).

Наночастицы золота формируют отдельную подсистему внутри стеклофазы. Скорость ее образования определяется вязкостью стекла, которая понижается в присутствии ионов железа(+3). Находясь в тетраэдрическом окружении из атомов кислорода, они ослабляют связи между отдельными силикатными группировками. Так, уже при введении в 78.7 г SiO<sub>2</sub> 1.6 г оксида Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> температура ликвидуса в бинарной системе Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> понижается примерно на 10°С. При введении такого же количества железа в SiO<sub>2</sub> в виде FeO температура плавления

138

понижается на 23°С, в силу большей ионности связи железа(+2) с NBO. С другой стороны, железо присутствующее в стекле одновременно в двух степенях окисления, выступает в роли восстановителя, что ускоряет процесс образования отдельных атомов и кластеров золота, выступающих зародышами наночастиц.

Таблица 28. Спектральные характеристики и рассчитанные размеры наночастиц в образце **6\_3** с различным временем вторичной термообработки.

N⁰	Время,	Максимум	Радиус	Коорди	инаты і	цвета в	RGB
	МИН	плазмона,	наночастицы,	CIE-La	b		
		НМ	НМ	L	а	b	
1	30	463	5.9	93.64	-2.68	18.32	242 238 201
2	120	500	9.1	76.68	27.61	37.66	251 169 121
3	180	501	9.5	52.24	41.95	64.63	201 91 0
4	240	502	9.8	60.20	42.81	58.83	226 111 37
5	300	500	10.2	54.10	41.63	51.24	205 96 40
6	1500	500	20.1	50.31	47.73	72.47	202 79 0



Рис. 53. Изменение максимума полосы плазмоного резонанса от времени термообработки образца **6\_3** (600°С).

Образец **6**\_**6** представляет собой NCS-систему, допированную золотом и серебром и не содержащую добавки оксида железа. В результате вторичной термообработки при 600°C едва заметная окраска возникает через полчаса, ей соответствует слабый максимум при 518 нм. Дальнейшая термообработка при данной температуре вызывает усиление окраски и смещение полосы плазмонного резонанса в сторону высоких энергий. Форма пика плазмонного резонанса и его ширина при этом не претерпевают существенных измиенений. Это свидетельствует об образовании сферических наночастиц. Исходя из гипсохромного сдвига можно предположить

образование гетеробиметаллических наночастиц типа ядро-оболочка, в центре которых находятся атомы золота, а снаружи - серебро. Рассчитанные размеры наночастиц приведены в таблице. Расчет показывает, что сначала идет формирование ядра, а затем, по мере того, как концентрация золота в стеклофазе уменьшается, основной вклад в увеличение размера частицы вносит формирование оболочки. Направление сдвига полосы плазмонного резонанса определяется разностью диэлектрических проницаемостей ядра и оболочки. В образцах серии **5** наличие SnO<sub>2</sub> приводило к батохромному сдвигу полосы плазмонного резонанса, так как  $\epsilon(SnO_2) > \epsilon(Au)$ . В нашем случае,  $\epsilon(Ag) < \epsilon(Au)$ , наблюдается обратный сдвиг.

Таблица 29. Спектральные характеристики и рассчитанные размеры наночастиц в образце **6\_6** с различным временем вторичной термообработки при 600°С.

N⁰	Время,	Максимум	Радиус	Радиус	Количе-	Координаты цвета в		RGB	
	МИН	плазмона,	ядра <i>r</i> <sub>1</sub> ,	оболочки	ство Ад	CIE-Lab			
		НМ	(Au) ,	$r_2$ (Ag)	(х) в	L	a	b	
			НМ	НМ	частице				
					Ag <sub>x</sub> Au				
1	15	496	7.2	0.3	0.13	93.10	3.27	3.09	244 233 229
2	30	480	7.3	0.9	0.42	87.64	4.47	15.16	237 216 191
3	240	436	7.6	5.9	4.60	82.35	0.70	91.77	236 202 0
4	3600	421	7.7	7.4	6.54	86.47	-5.56	77.05	236 218 50

Оно заметно отличается от отношения Ag : Au в стекле, которое равно 10.56. Это говорит о том, что значительное количество серебра (38%) остается в стеклофазе в виде ионов Ag<sup>+</sup>. Роль серебра заключается не только в его участии в формировании наночастиц, но и в ускорении их образования по сравнению с образцом **6\_9**. Это может объясняться понижением вязкости расплава в непосредственной близости от формирующейся наночастицы. Известно, что ионы серебра в стеклофазе имеют низкие координационные числа, а их окружение из двух атомов кислорода в стеклах (Ag-O 2.07 Å) по данных EXAFS напоминает структуру оксида Ag<sub>2</sub>O [269]. В работе [270] предпринята попытка объяснить окраску кубка Ликурга только из наличия в нем наночастиц золота и серебра. Модель строится на неверном предположении о единой ориентации наночастиц, которая может быть достигнута лишь при росте их в направленном электромагнитном поле. Приведенный в статье расчет полосы плазмонного резонанса в стекле с n<sub>D</sub> = 1.5 показывает, что наносферы золота диаметром 35 нм поглощают при 550 нм, наночастицы серебра такого же размера при 485 нм, а наночастицы сплава



Au<sub>0.32</sub>Ag<sub>0.68</sub> при 515 нм. Наблюдаемые нами спектры смещены относительно рассчитанных в сторону высоких энергий, что обусловлено меньшим размером наночастиц.

Рис. 54. Зависимость полосы плазмонного резонанса образца 6\_6 и 6\_3 от времени термообработки при 600°С.

Образцы 6 1 и 6 2 содержат весь минимальный набор микрокомпонентов, необходимых для возникновения фазового разделения. Они отличаются друг от друга мольным соотношением Ag/Au, которое для 6 1 составляет 21.3 : 1, а для 6 2 12.9 : 1. В обоих случаях при процессе вторичной обработки при 600°С через 15 мин после его начала появляется небольшой симметричный пик плазмонного резонанса при 415 - 420 нм, который в течение следующих 15 минут уширяется, увеличивается в размере, его максимум претерпевает слабый батохромный сдвиг. При дальнейшей термообработки рост интенсивности этого пика и его смещение вправо сопровождается его сильным уширением. В образце 6 1 приобретает характер широкой асимметричной полосы с максимумом поглощения в интервале 420 - 460 нм. При этом в красной области появляется дополнительный пик, который при увеличении времени выдержки последовательно смещается вправо с 560 до 590 нм. Это соответствует последовательному вытягиванию наночастиц во время вторичной термообработки. В образце 6 2, напротив, широкий "горб" плазмона находится при 440 - 510 нм, а дополнительный пик появляется в синей области при 400 - 410 нм. Это соответствует сжатию эллипса вдоль одной из осей. таким образом, в образцах 6 1 и 6 2 присутствуют наночастицы эллипитической формы, причем геометрия эллипса контролируется соотношением золота и серебра. Сравнение спектров образцов 6 1 и 6 2 с образцом 6 6 доказывает важную роль железа в искажении форму наночастиц. В отсутствие железа биметаллические наночастицы имеют правильную полиэдрическую форму, условно описываемую как сферическую. Роль железа может объясняться его участием в процессе восстановления золота и серебра. Таким образом, образование наночастиц ускоряется, серебро, осаждаясь на отдельных гранях, блокирует их

рост. Образование в 6\_1 и 6\_2 частиц в виде различных типов сфероидов, возможно, контролируется соотношением золота и серебра в стекле, которое различается в них практически в два раза. При большем отношении Ag/Au образуются сфероиды вытянутой формы, а при меньшем - сплющенные.

Скорость роста наночастиц условно может быть описана как процесс псевдопервого порядка: m = kt, где m - это масса образующейся новой фазы, а k - константа скорости. Серебро медленнее выделяется из стеклофазы, чем золото, поэтому ядро наночастицы растет быстрее, чем ее оболочка. Поэтому сначала образуются наночастицы, обогащенные серебром, а с течением времени соотношение Ag : Au стремится к предельному значению, определяемому скоростями осаждения золота и серебра на поверхности наночастицы. В случае образца **6 1** оно равно 1.35, а в случае **6 2** - 1.45 (Рис. 55).



Рис. 55. Изменение соотношения Ag:Au в наночастице образца 6\_2 в зависимости от времени вторичной термообработки при 600°С (математическое моделирование).

Аналогичное изменение претерпевает и образец **6\_0**, полностью воспроизводящий состав исторического стекла кубка Ликурга.

Сходные изменения наблюдаются при синтезе биметаллических Ag-Au наночастиц в растворах, где серебро, осаждаясь на поверхности уже сформировавшейся "сферической" наночастицы в форме правильного полиэдра, блокирует ее рост по отдельным граням, тем самым вызывая ее превращение в эллипсовидную или в наностержни [186]. Для синтеза подобных наночастиц в раствор вводят серебро в количестве 3 – 10% от молярной концентрации золота [188].

Таким образом, из спектров можно сделать вывод об увеличении размера наночастиц и об изменении их геометрии при продолжительной термообработке. В стеклах в силу гораздо большей вязкости среды по сравнению с раствором, в этих условиях реализуется рост наночастиц, характеризующихся анизотропией формы, условно описываемой в виде сфероидов.

Таблица 30. Спектральные характеристики и рассчитанные размеры наночастиц в образце **6\_1** с различным временем вторичной термообработки.

N⁰	Врем	Максиму	Оси эллипса	Радиус	Количест	Координаты цвета в		RGB	
	я,	мы	ядра (Au) r <sub>1</sub> ,	оболочк	во Ag (x)	CIE-Lab			
	МИН	плазмон	<i>r</i> <sub>2</sub> , <i>r</i> <sub>3</sub> ,, нм	и r <sub>2</sub>	в частице	L	a	b	
		а, нм		(Ад), нм	Ag <sub>x</sub> Au				
1	30	471	7.0; 7.0; 7.0	1.8	1.00	82.87	-3.77	87.27	230 206 0
2	60	495, 555	7.7; 7.7; 14.8	2.5	1.05	52.77	37.11	34.91	193 98 68
3	240	505, 647	8.1; 8.1; 17.6	3.3	1.35	49.48	1.49	74.03	139 115 0

Таблица 31. Спектральные характеристики и рассчитанные размеры наночастиц в образце **6\_2** с различным временем вторичной термообработки.

№	Время,	Максиму	Оси эллипса	Радиус	Количест	Координаты цвета в			RGB
	МИН	МЫ	ядра (Au) r <sub>1</sub> ,	оболочк	во Ag (x)	CIE-Lab			
		плазмона,	<i>r</i> <sub>2</sub> , <i>r</i> <sub>3</sub> ,, HM	и r2	в частице	L	a	b	
		НМ		(Ад), нм	Ag <sub>x</sub> Au				
1	15	416	3.8; 3.8; 3.8	1.5	1.12	97.15	-2.06	2.51	245 248 242
2	30	429	4.6; 4.6; 4.6	2.1	1.35	88.53	-11.28	36.78	226 227 151
3	60	447	5.4; 5.4; 5.4	2.9	1.25	78.81	6.11	93.94	243 188 0
4	120	399, 465	6.7; 6.7; 5.8	3.0	1.38	91.17	-9.89	36.12	236 233 160
5	180	400, 482	10.7; 10.7; 6.6	3.1	1.46	78.91	14.90	41.73	245 184 118
6	240	405, 475	11.3; 11.3; 7.0	3.3	1.45	33.09	41.41	34.99	143 43 24
7	300	402, 480	11.7; 11.7, 7.2	3.4	1.44	27.22	32.54	13.04	112 40 46

Использование электронной микроскопии осложнено крайне низкой концентрацией наночастиц в стекле. Так, расчет показывает, что в слое толщиной 5 нм одна наночастица приходится на 25 мкм<sup>2</sup>. Построить распределение наночастиц по размерам не представляется возможным. Получены снимки нескольких наночастиц (рис. 55).



Рис. 55. Микрофотографии наночастицы в образце 6 1 (1 час, 600°С).





Увеличение температуры приводит к батохромному смещению пика плазмонного резонанса, широкая асимметричная полоса с максимумом при 650 - 700 нм заходит в ближнюю ИК-область. Это соответствует образованию небольшого числа крупных асимметричных наночастиц. Первоначально наблюдающиеся пики при 400 - 500 нм, в процессе термообработки постепенно исчезают, что говорит о растворении более мелких частиц и их перекристаллизации в более крупные. Так, образец **6\_2** после нагревания в течение одного часа при 700°С содержит наночастицы с  $r_1 = r_2 = 12.4$  нм,  $r_3 = 8.1$  нм,  $r_{Ag} = 3.5$  нм (рис) и соотношением Ag : Au = 1.35. Постепенно стекло приобретает слабую фиолетовую окраску, возрастает доля рассеянного света. При последующем нагревании размер наночастиц увеличивается, достигая 50 - 100 нм (Рис. 57).
Опыт по выдерживанию образца **6**\_**1** в течение 1 ч при различных температурах (550 - 750°С) показал, что температура оказывает существенное влияние на форму образуемых наночастиц. Они получаются сферическими при низких (менее 590°С) и высоких (700°С и выше) температурах. Первоначально сферические наночастицы при увеличении температуры приобретают эллиптическую форму в результате неравномерного осаждения на них серебра. С другой стороны, при сильном нагревании в условиях низкой вязкости они вновь стремятся к сферической форме, при которой поверхностная энергия минимальна.



Рис. 57. Сравнение спектров 6\_2 с различными условиями вторичной термообработки и Микрофотография наночастицы в образце 6 2 (700°С, 600 мин).

Таким образом, изменяя форму и размер наночастиц, удается регулировать энергию плазмонного резонанса, то есть окраску стекла в проходящем свете.

В стекле кубка Ликурга атомное отношение Ag : Au составляет 13.65. Оно находится в промежутке между аналогичными величинами для образцов **6\_1** и **6\_2**. Согласно данным РЭМ, в стекле кубка Ликурга находятся наночастицы Ag-Au размером примерно 50 нм. Они имеют полиэдрическую форму, которую условно можно описать как слегка сплющенный эллипс. По данным РСМА атомное отношение Ag : Au в наночастицах равно 2.125. Экспериментальных данных по поглощению и отражению стекла кубка Ликурга в литературе нет. Рассчитанные спектры поглощения и рассеяния этого стекла с учетом только плазмонной составляющей, представлены на рис. 58.



Он объясняет красную окраску стекла в проходящем свете, но не может объяснить зеленую окраску в отраженном свете. Рассеяние света на наночастицах размером 50 нм при их низкой концентрации в стекле не вносит существенный вклад в рассеяние. Причина окраски стекла в отраженном свете иная.

Рис. 58. Рассчитанный спектр поглощения (1), рассеяния (2) стекла кубка Ликурга (учтен только плазмонный вклад) и экспериментальный спектр рассеяния образца **6**\_**1** (3).

Наночастицы, возникающие в результате термообработки, служат центрами образования новой фазы, имеющей вид каплевидных включений. Процесс фазового

разделения сопровождается потерей стеклом прозрачности за счет диффузного отражения на границе раздела фаз, имеющих различную диэлектрическую проницаемость. Именно стекла, содержащие несферические наночастицы Ag-Au и одновременно являющиеся двухфазными, имеют различную окраску в проходящем и отраженным свете, то есть обладают дихроизмом. Данный вид дихроизма обусловлен избирательным поглощением и рассеянием. Он отличается от поляризационного дихроизма, создаваемого вытянутыми наночастицами, расположенными коаксиально друг относительно друга. Для доказательства этого были сняты спектры пропускания в поляризованном свете. Они практически совпадают, различаясь только на уровне шума. Отсутствие поляризационного дихроизма при наличии в стеклах наночастиц несферической формой объясняется их различной, статистической ориентацией в пространстве. Чтобы соориентировать наночастицы вдоль одного направления, необходимо проводить их синтез в электрическом поле с большой напряженностью, которое может быть генерировано фемптосекундным лазером. Такая задача в данной работе не ставилась.



Рис. 59. Спектр рассеяния и пропускания образца **6\_2** (5 ч 550°С + 5 ч 600°С) в неполяризованном свете и в свете разной поляризации (Н – горизонтальное, V- вертикальное направление поляризации).

Красная или красно-коричневая окраска в проходящем свете вызвана поглощением энергии наночастицами, а зеленая окраска в отраженном свете - рассеянием на границе раздела фаз. Само по себе диффузное отражение окраски не создает, она возникает в результате взаимодействия отраженного света с ионами железа, находящимися в стеклофазе. Так как основная часть светового потока рассеивается из поверхностного слоя небольшой толщины порядка свободного пробега фотонов, то окраска рассеянного света вызвана именно ионами железа, а не наночастицами, концентрация которых в поверхностном слое стекла не достаточна для окрашивания рассеянного света. Зеленый цвет возникает как результат наложения полос поглощения ионов железа(+2) и (+3). Температурный контроль позволяет видоизменять форму и размер наночастиц, тем самым изменяя окраску стекла в проходящем свете. Именно поэтому, спектры пропускания образцов 6 1 и 6 2 с различным соотношением Ag/Au и различной термической предысторией различаются, в то время как их спектры отражения выглядят одинаково. Так, образец 6 1 после вторичной термообработки продолжительностью 2 - 4 часа имеет в проходящем свете красно-коричневую окраску, вызванную наличием двух полос пропускания - в сине-зеленой (550 – 600 нм) и красно-оранжевой (750 нм) областях. Он поглощает практически весь синий и фиолетовый свет с длиной волны менее 500 нм и часть светового потока в желто-оранжевой (600 – 700 нм) области спектра. Продолжительное нагревание при более высокой температуре (25 ч при 650°C) сильно изменяет спектр пропускания, смещая его максимум в оранжево-красную область. В проходящем свете образец приобретает коричневую окраску. Стекло 6 2 пропускает красные, оранжевые, желтые лучи, а также часть фиолетовых. Это приводит к оранжево-красной окраске в проходящем свете.



Рис. 60. Спектр диффузного отражения и пропускания образца 6 1 ( 600 °С 2 ч и 4 ч).

Положение максимумов в спектре отражения не зависит от термической предыстории образца и от содержания в нем наночастиц. Интенсивность отражения определяется условиями вторичной термообработки. Таким образом, для возникновения оптического дихроизма требуется одновременное наличие в стекле фазового разделения, ионного красителя в стеклофазе и наночастиц. Наибольший эффект достигается в том случае, когда фазовое разделение имеет место не во всем объеме, а во внешнем поверхностном слое. Именно это, повидимому, и достигалось древними мастерами в процессе вторичной термообработки уже извлеченной из формы заготовки для кубка Ликурга, которую разогревали в устье печи.

Состав и форма наночастиц контролируют только окраску в отраженном свете, но никак не влияют на сам дихроизм. Наложение рассчитанного спектра пропускания стекла кубка Ликурга и экспериментального спектра отражения образца **6**\_1, демонстрирует дихроичную окраску.

Отдельно обсуждения требует факт, почему образцы **6\_1** и **6\_2** отличаются от стекла кубка Ликурга как по соотношению Ag : Au в наночастицах, так и по их форме и размеру. Повидимому, вторичную термообработку осуществляли при длительном выдерживании заготовки для изделия при более низкой температуре, чем температура нашего эксперимента. Это приводило к последовательному росту наночастиц аналогично описанному на примере образца **4\_10**. За счет низкой температуры не удалось выйти на соотношение Ag : Au, определяющееся лишь отношением скоростей роста и примерно равное 1.4.

Рассмотрим условия, необходимые для возникновения в стекле кубка Ликурга фазового разделения. Оно имеет место лишь при одновременном введении золота, серебра, оксида железа и оксида фосфора, то есть всего минимального набора микрокомпонентов, перечисленных выше (образцы 6\_1 и 6\_2). В результате получается двухфазная система,

состоящая из каплевидных включений выделившейся стеклофазы в силикатную матрицу. Размер этих включений по данным РЭМ 0.5 – 2 мкм (рис. 61).



Рис. 61 Микрофотография образца 6\_2, 550°С 2 часа.

Капли оказываются более твердыми, чем основная стеклофаза. При пробоподготовке образца для микроскопии как методом шлифовки скола, так и травлением плавиковой кислотой, они остаются на его поверхности, придавая ей характерный бугристый нанорельеф высотой 2 мкм.



Рис. 62. Изображение поверхности образца 6\_2 (600°С, 3 ч), выполненное на атомносиловом микроскопе.

Методом РСМА показано повышенное содержание оксида кремния в каплевидных включениях по сравнению с основной стеклофазой. Это согласуется с литературными данными о метастабильной ликвации в NCS системе в области, богатой SiO<sub>2</sub>, которая сопровождается выделением стекла, обогащенного кремнеземом. В то же время, как показано ранее и в данной работе, стекло близкого состава, но не содержащее железа (образец **6**\_**6**) при вторичной термообработке остается прозрачным. Это доказывает роль железа в фазовом разделении. Из литературы известно, что введение 0.5% (мол) оксида железа(III) в двойную систему Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> понижает  $T_m$  примерно на 25°C [271]. Интересно, что это изменение не зависит от того, какой из оксидов железа (FeO или Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) вводят. Проведенное нами определение предельной температуры фазового разделения для образцов **6\_1** и **6\_2** показало, что  $T_m = 680 \pm 5^{\circ}$ С, что на 30° ниже, чем у стекла 0.15Na<sub>2</sub>O·0.05CaO·0.8SiO<sub>2</sub>, не содержащего железа [32].

Исследование влияния третьего компонента на фазовое разделение в бинарных системах показывает, что ионы железа не только понижают, но и расширяют область расслаивания. Согласно модели, предложенной Томазава и Обара, изменение T<sub>m</sub> примерно равно изменению температуру ликвидуса при условии незначительного изменения энтропии [272]. На микроуровне это объясняется сильным взаимодействием катиона с кислородом, когда основное количество атомов кислорода окружает катион железа, удаляясь от атома кремния. Это приводит к тому, что в структуре стекла образуются кластеры, обогащенные железом и микронеоднородности, обогащенные кремнием, поверхностная энергия на границе этих областей уменьшается, что способствует образованию новой фазы, жидкость расслаивается [273]. Качественно факт расслаивания подтверждает и факт наличия широкой области ликвации в бинарной системе Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> [274], а также понижение поверхности ликвидуса на разрезе фазовой диаграммы Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с фиксированным мольным отношением  $Na_2O: SiO_2 = 1: 11.5$  при низком содержании оксида железа. Замена железа в составе 6 1 на эквимолярное количество марганца введением в шихту пиролюзита привело к стеклу, окрашенному в фиолетовый цвет (широкая полоса с максимумом при 500 нм), которое при вторичной термообработке становится красно-фиолетовым за счет появления пика плазмонного резонанса, но не теряет прозрачности и вследствие этого не приобретает дихроизма.

Фазовому разделению предшествует процесс нуклеации и роста наночастиц. Это согласуется с представлениями о гетерогенной нуклеации, согласно которым ядром возникновения новой фазы служит наночастица.

На скорость процесса фазового разделения по данным литературы влияет предыстория образца, а именно наличие в стекле остаточных гидроксильных групп [205]. Чем выше их концентрация, тем легче происходит выделение новой фазы [204]. Именно поэтому добиться глушения исторических стекол в дровяной печи удавалось значительно быстрее, чем в современных электропечах.

Отсутствие фазового разделения и сохранение прозрачности образца **6**\_6 позволило оценить изменение соотношения  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  в процессе вторичной термообработки. Оно линейно увеличивается со временем (таблица 32).

Время вторичной термообработки (ч)	0	0.5	2	4
Отношение Fe(+3)/Fe(+2)	7.3	10.4	23.6	42.7

Таблица 32. Зависимость отношения  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  от времени термообработки стекла 6 6.

Роль оксида фосфора, вводимого в виде фосфата кальция, также заключается в усилении микронеодонородности стеклофазы. Фосфаты являются классическими глушителями, и в этом смысле добавка фосфата кальция в шихту вполне объяснима. В то же время создаваемая в стекле концентрация фосфата в пересчете на оксид фосфора составляет всего 0.1%. Фазовое разделение в NCS системе с выделением фосфатной фазы наступает при замещении 2% и более SiO<sub>2</sub> на аналогичное количество P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [275]. Но и при более низкой концентрации фосфат, выступая в роли сегрегативной добавки, создает в стеклофазе области, в которых существует твердый раствор на основе P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, содержащий SiO<sub>2</sub>, а также оксиды натрия и кальция. Хотя они сильно обогащены фосфатом по сравнению с остальной стеклофазой, в результате кристаллизации из них выделяются фазы на основе кремнезема - кварц, кристобалит или силикаты. Так, в системе Na<sub>2</sub>O-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>, используемой для создания биоактивных стекол, при мольном отношении  $SiO_2$ :  $P_2O_5 = 0.5 : 0.03$  высокотемпературная термообработка при 1050°С приводит к выделению фаз Na<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, Na<sub>2</sub>CaSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Увеличении основности стеклофазы введением дополнительного количества оксида натрия приводит к кристаллизации фаз Na<sub>4</sub>CaSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub> и Na<sub>6</sub>Ca<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub> с более низким содержанием кальция, но также не содержащих фосфатных группировок [276]. Лишь в стеклах, содержащих более 4% Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> ликвация протекает с образованием капель фосфатной фазы, из которой кристаллизуется Na<sub>3</sub>Ca<sub>6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>5</sub> [277]. Таким образом, роль фосфата в рассматриваемой системе заключается в образовании центров ликвации, на которых по мере его истощения, продолжается образование новой фазы. О наличии сродства между кремнекислородными и фосфоркислородными группировками говорит высокая взаимная растворимость SiO<sub>2</sub> и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при высокой температуре и наличие трех кристаллических фаз SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Si<sub>5</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>, Si<sub>3</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> [278]. Различие в величинах отрицательного заряда на атомах кислорода силикатной и фосфатной группировок делают систему, содержащую незначительное количество фосфата, более подвижной и склонной к локальной перестройке. С этим связано использование фосфата в качестве нуклеирующей добавки при производстве стеклокерамических материалов [279]. В стекле состава 0.96SiO<sub>2</sub>-0.04P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> диффузия двухзарядных ионов меди и цинка при 800°С возрастает в 1.87 раз по сравнению с кварцевым стеклом [280]. Примером совместного эффекта от присутствия оксидов фосфора и железа в стекле может служить исследование по введению  $Fe_2O_3$  в стекло состава 64-70% SiO<sub>2</sub>, 9 – 12% CaO, 1 – 3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1 – 2% MgO, 4 – 7% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 11 – 15% Na<sub>2</sub>O, 5 – 7% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0 – 1% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Показано, что в данной системе вторичная термообработка приводит к образованию капель фосфатной фазы, из которой в стеклах, совсем не содержащих [277] или содержащих менее 4% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> кристаллизуется Na<sub>3</sub>Ca<sub>6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>, при содержании Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> больше 5% - Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH, а в промежуточной области – смесь этих фаз [281]. Заметим, что, как и в исследуемых нами образцах, железо, хотя и контролирует процесс образования фосфатного стекла, само в состав выделяющихся кристаллических фаз не входит. Фосфатная фаза выделяется в виде капель размером 0.2 - 0.5 мкм, причем добавка оксида железа увеличивает количество капель, не изменяя их размера, в то время присутствие оксидов никеля и кобальта уменьшают размер капель до 0.2 мкм, не вызывая увеличения их числа.

Более трудно объяснить влияние серебра на фазовое разделение. Оно не наблюдается в стеклах, не содержащих серебра. Одной из причин этого может быть отсутствие центров образования новой фазы, которыми и выступают наночастицы. Но фазового разделения не происходит и при наличии в системе наночастиц золота, а также всех других необходимых добавок (образец 6 3). Это доказывает, что на процесс образования новой фазы влияют ионы серебра, которые наряду с наночастицами, присутствуют в стеклофазе. Низкое КЧ серебра(+1) [282] приводит к увеличению числа NBO, возрастанию конфигурационной энтропии, локальному понижению вязкости. Коэффициент диффузии ионов серебра в стекле SiO<sub>2</sub>-15 мол.% Na<sub>2</sub>O при 600К (2.8·10<sup>-12</sup> м<sup>2</sup>/с) почти на два порядка ниже аналогичной величины для иона натрия (5.8·10<sup>-10</sup> м<sup>2</sup>/с) [280]. Это свидетельствует о меньшей подвижности ионов серебра. Не следует исключать и возможность локализации ионов серебра на поверхности областей микронеоднородности, где одновременно повышена и концентрация фосфора. Именно этим объясняется аналогичное сегрегативное действие ионов серебра на ликвацию и кристаллизацию в системе Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [283]. Фазовое разделение здесь происходит только в присутствии ионов серебра, которые способствуют распаду системы на две фазы - одну с низкой вязкостью, обогащенную фосфатом и натрием, и вторую с более высокой вязкостью, содержащую преимущественно оксиды натрия и ниобия. Именно из нее и происходит кристаллизация ниобата натрия. Причину этого авторы объясняют различной ионной подвижностью ионов натрия и серебра, видя в ней важный фактор контроля процесса фазового разделения.

В исследуемой нами системе фазовое разделение происходит только при одновременном присутствии в ней нескольких микрокомпонентов: золота, серебра, оксида железа и фосфата. Удвоение количества каждой из добавок, введенных в стекло по отдельности, не позволили добиться фазового разделения. Это позволяет говорить нам о том, что совместное действие перечисленных микрокомпонентов существенно превосходит простую сумму действий каждого из них в отдельности, то есть о синергизме. Можно предположить, что в основе этого синергетического эффекта лежит уменьшение энергетического барьера, связанного с образованием наночастиц как центров формирования новой фазы, так и увеличение микрогетерогенности стеклофазы, уменьшение поверхностной энергии на границах.

При проведении вторичной обработки при 600°C фазовое разделение начинает происходить спустя 30 мин после начала образования наночастиц. При нагревании образца выше Т<sub>m</sub>, фазовое разделение исчезает, стекло вновь приобретает прозрачность. Повторное понижение температуры приводит к повторному фазовому разделению и появлению дихроизма. Показано, что наиболее эффективно процесс фазового разделения происходит при использовании двухступенчатого режима термообработки. На первой его стадии (550°C) стекло не теряет прозрачности, а при последующем повышении температуры хотя бы на 10°С, процесс фазового разделения протекает значительно быстрее, чем без предварительного нагрева. Именно на первой стадии в соответствии с теорией образования новой фазы, происходит быстрое образование центров фазового разделения, эффективный рост которых начинается при меньшем переохлаждении по сравнению с Т<sub>m</sub>, то есть при более высокой температуре. Однако, осуществляя температурный контроль этого процесса, надо учитывать, что чрезмерное повышение температуры выше 630°С, даже кратковременное, способно вызвать образование слишком крупных наночастиц, которые поглощают свет в красной области спектра. Это приведет к уменьшению интенсивности плазмонной частоты и к потере дихроизма. Так, образец 6 1, прошедший термическую обработку в режиме 5 ч 550°С - 10 мин 650°С - 5 ч 560°С является непрозрачным стеклом без признаков дихроизма. Наведение окраски следует осуществлять продолжительное время, избегая даже кратковременного скачка температуры выше 630°С. Наиболее эффективным для достижения дихроичной окраски является состав 6 1 с режимом вторичной термообработки 550°С 5 ч - 600°С 2 ч.

При увеличении времени вторичной термообработки в каплевидных включениях второй стеклофазы происходит кристаллизация, хорошо заметная на микрофотографиях. Размер образующихся кристаллов 0.5 – 5 мкм (рис. 63.). Слабые пики на рентгенограмме позволяют увидеть в них альфа-кварц, что согласуется с экспериментальными данными и литературой (рис. 64) [284]. Факт выделения кварца в фазовом поле тридимита на диаграмме объясняется низкой температурой термообработки, которая соответствует области устойчивости именно этой модификации SiO<sub>2</sub>.

153



Рис. 63. Микрофотография образца 6 2 (600°С, 6 ч).



Рис. 64. Микрофотография кристаллов кварца на поверхности образца 6\_1 (600°С, 20 ч) после травления 4% НF, 30 сек и рентгенограмма образца.

Длительное выдерживание образцов шестой серии при температуре выше 670°С приводит к фазовому разделению иного вида. Внешне стекла также мутнеют, но при этом в них возникает желтая окраска, связанная с рассеянием с максимум в области 580 - 620 нм. На микрофотографии, полученной на просвечивающем электронном микроскопе видны беспорядочно распределенные частицы размером от 5 до 50 нм, распределенные в стекле крайне неравномерно. В некоторых местах наблюдается их большое скопление.



Рис. 65. Микрофотография образца **6\_1**, подвергнутого длительной термообработке при 680°С, 2ч. Темные области - наночастицы Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Справа - агломерат наночастиц.

По данным РСМА эти частицы содержат железо. Методом РФА не удается подтвердить наличие кристаллической фазы. Исходя из желтой окраски стекла возможно предположить образование оксида Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В пользу последнего предположения говорит исследование образца методом Мессбауэровской спектроскопии. С этой целью был приготовлен образец, содержащий изотоп <sup>57</sup>Fe. Спектр это образца, снятый при температуре жидкого азота, содержит представляет собой секстет, в котором прочитываются два дублета, соответствующие ионами железа(+2) и железа(+3). Дублет с изомерным сдвигом  $\delta = 1.21172 \pm 0.0035$  характерен для железа(+2), находящегося в октаэдре (квадрупольное расщепление  $\varepsilon = 0.9984 \pm 0.0031$ ). Дублет с  $\delta = 0.3898 \pm 0.0035$  характерен для изолированных ионов железа(+3). наблюдаемая величина квадрупольного расщепления ( $\varepsilon = 0.542 \pm 0.005$ ) соответствует железу, находящемуся на границе тетраэдрического и октаэдрического окружения. Возможно предположить и нахождение части железа(+3) в октаэдрах, а части в тетраэдрах. Помимо этих сигналов в спектре присутствует секстет, отвечающий за магнитно-упорядоченные атомы железа. Судя по величине изомерного сдвига ( $\delta = 0.3841 \pm 0.0035$ ) магнитное упорядочение имеет место исключительно между атомами железа в степени окисления +3. Такое обменное взаимодействие характерно для наночастиц или крупных кластеров оксида железа(+3). Доля магнитно-упорядоченного 75%, железа составляет доля свободных ионов. не взаимодействующих друг с другом - 25% (из них 15% Fe(+3) и 10% Fe(+2)). Таким образом, метод Мессбауэровской спектроскопии подтверждает образование наночастиц Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при длительной термообработке образцов (рис. 66).



Рис. 66. Мессбауэровский спектр образца **6**<u>1</u> обогащенного <sup>57</sup>Fe после вторичной термообработки (610°C, 2ч): 1 – дублет Fe(+3), 2 – дублет Fe(+2), 3 – секстет Fe(+3), 4 – экспериментальный спектр.

В образце **6\_8**, содержащем десятикратный избыток оксида железа в процессе выработки произошло образование кристаллов, рентгенограмма которых соответствует магнетиту (рис. 67). Аналогичный процесс авторы [285] наблюдали и в боросиликатном стекле, содержащем 12% мол Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Образованию магнетита со структурой обращенной шпинели может способствовать такое расположение железа в стеклофазе, при котором железо(+2) оказывается преимущественно в октаэдрических, а железо(+3) в тетраэдрических позициях. Такое высокое содержание железа в образце приводит к смещения фундаментального края в видимую область спектра.

Таким образом, для достижения дихроизма требуется одновременное присутствие в системе (1) наночастиц, поглощающих свет, (2) капель второй фазы, рассеивающих свет, (3) ионного красителя, поглощающего часть рассеиваемого света. При этом окраска стекла в проходящем свете контролируется составом, размером и формой наночастиц, а окраска в отраженном свете - ионным красителем. Для возникновения дихроизма не обязательно, чтобы наночастицы были биметаллическими и имели вытянутую форму, как это утверждалось ранее в литературе [286]. Так, простое наложение спектра рубинового стекла, содержащего сферические наночастицы золота (образец 5 2) и спектра отражения образца 6 1 уже дает нам

эффект дихроизма. При работе в выбранной нами области составов фазовое разделение становится возможным только при одновременном введении нескольких микрокомпонентов, один из которых (серебро) одновременно изменяет и форму наночастиц. В отсутствие серебра наночастицы имеют сферическую форму, а в присутствии превращаются в эллипсоиды. Железо одновременно играет роль красителя, обеспечивая окраску стекла в отраженном свете, и также способствует фазовому разделению, а при длительной высокотемпературной выдержке даже в нем участвует.



Рис. 67. Рентгенограмма стекла 6 8 до и после вторичной термообработки (610°С, 50ч).

Окраску дихроичных стекол в проходящем свете можно варьировать от красной до коричневой, подбирая условия вторичной термообработки, влияющие на форму и размер наночастиц. Для изменения окраски в отраженном свете требуется ввести в стекло дополнительный компонент, выступающий в роли ионного красителя, по интенсивности поглощения превосходящего железо. В качестве такого компонента нами выбран кобальт. В результате термообработки в режиме, выбранном нами в качестве оптимального, был получен образец, имеющий синюю окраску в отраженном свете и оранжево-красную - в проходящем.

Основываясь на изученных образцах серии 6 можно предположить, что для создания стекол с дихроизмом необходимо использовать составы, лежащие в поле кристаллизации кремнезема. Большинство современных стекол ввиду большего содержания в них оксидов натрия и кальция попадают в поля первичной кристаллизации девитрита и волластонита. Осуществленная нами попытка по введению необходимого количества допантов в шихту для варки промышленного стекла состава 74% SiO<sub>2</sub>, 9% CaO, 14% Na<sub>2</sub>O, 1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1% MgO, 1% K<sub>2</sub>O, соответствующего ГОСТу EN 572-1-2016 (SiO<sub>2</sub> 69 - 74%, CaO 5 - 14%, Na<sub>2</sub>O 10 - 16%, MgO 0 - 6%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0 - 3%, прочие элементы 0 - 5% [287]), не привела к получению стекол с дихроизмом. При температуре выше 600°С дихроизм пропадает. Это связано с растворением капель второй стеклофазы, обогащенной кремнеземом при превышении  $T_m$ , а также с

образованием новой подсистемы, состоящей из наночастиц Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В случае высокого содержания железа в данных условиях из стекла выделяется магнетит.

По результатам выполнения данной части работы могут быть сделаны следующие выводы:

1) Выделен минимальный набор микрокомпонентов (оксид железа, золото, серебро, оксид фосфора), введение которых позволяет добиться дихроизма в NCS системе

2) Дихроизм обусловлен избирательным поглощением света биметаллическими частицами золота и серебра и рассеянием света на каплевидных включениях второй стеклофазы. Окраску рассеянному свету придают ионы железа(+2) и железа(+3), находящиеся в стеклофазе

3) Дихроичная окраска достигается в условиях температурного контроля сразу двух процессов образования и роста наночастиц и фазового разделения, причем первый процесс снижает энергию активации второго, направляя его по пути гетерогенного зародышеобразования.

4) Фазовое разделение в NCS системе в области составов Na<sub>2</sub>O 14  $\pm$  2%, CaO 7  $\pm$  1%, SiO<sub>2</sub> 77  $\pm$  2%, возможно только при одновременном введении нескольких микрокомпонентов, обладающих синергетическим эффектом

5) Для получения дихроичной окраски стекло указанного состава с указанным выше набором микрокомпонентов должно быть подвергнуто вторичной термообработке в температурном интервале 500 - 600°С.

6) Окраска дихроичных стекол в изученной области составов может варьироваться. Управление окраской в отраженном свете можно осуществлять введением дополнительного ионного красителя, например, кобальта.

## V. Выводы

1) Проведен анализ состава и микроструктуры 40 образцов русского художественного стекла XVIII - первой половины XIX века. На основе полученных данных выбраны две модельные системы K<sub>2</sub>O-PbO-SiO<sub>2</sub> и Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> с целью изучения влияния макро- и микрокомпонентов на область пропускания в оптическом диапазоне

2) Синтезировано 23 состава в системе  $K_2O$ -PbO-SiO<sub>2</sub> с варьируемым содержанием PbO/SiO<sub>2</sub> и 4 состава в системе  $M_2O$ -PbO-SiO<sub>2</sub> (M = Li - Cs), допированных медью или золотом при одновременном введении диоксида олова. В системе Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> проведен синтез 10 составов с варьируемым содержанием микрокомпонентов. Полученные образцы изучены комплексом физико-химическим методов. В образцах, допированных золотом и подверженных вторичной термообработке установлено наличие наночастиц золота размером 20 – 40 нм.

3) Показано, что главный вклад в изменение окраски стекол медным хромофором при увеличении содержания свинца в стекле или концентрации красителя вносит сдвиг фундаментального края. Установлено, что в исследуемой системе варьирование щелочного металла практически не влияет на окраску стекол.

4) Методом компьютерного моделирования подтверждена роль олова в синтезе наночастиц золота в стекле, заключающаяся в стабилизации наночастиц путем образования внешней оболочки.

5) Показана важность вторичной термообработки стекла K<sub>2</sub>O·1.7PbO·8.5SiO<sub>2</sub>, допированного золотом и оксидом олова, при которой происходят структурные изменения в стеклофазе.

Установлена фазового разделения 6) роль как лополнительного фактора, объясненяющего дихроичную окраску натрий-кальциевых стекол, состав которых соответствует античному стеклу кубка Ликурга. Установлено, что окраска стекла в проходящем свете обусловлена поглощением света биметаллическими наночастицами, а в отраженном свете - рассеянием на каплях второй стеклофазы.

7) Разработаны пути направленного синтеза стекол с эффектом дихроизма, содержащих наночастицы Ag-Au и капли второй стеклофазы. Определены факторы, контролирующие форму наночастиц (присутствие ионов железа, соотношение Ag:Au). Выявлено влияние микрокомпонентов на фазовое разделение.

## VI. Список литературы

1. Ковальчук М.В., Нарайкин О.С., Яцишина Е.Б. Конвергенция науки и технологий – новый этап научно-технического развития // Вопросы философии. 2013. №3, С. 3–11.

Henderson J. Ancient Glass: An Interdisciplinary Exploration. Cambridge University Press. 2016.
 434 p.

3. Barber D.J., Freestone I.C. An investigation of the origin of the colour of the Lycurgus Cup by analytical transmission electron microscopy //Archaeometry. 1990. Vol. 32. N. 1. P. 33–45.

4. Шелби Дж. Структура, свойства и технология стекла. М. Мир. 2006. 288 с.

5. Аппен А.А.. К проекту терминологии о стекле // Стекло и керамика. 1976. №5. Р. 21.

6. Wright A.C. The great crystallite versus random network controversy: a personal perspective // Intern. Journ. Applied Glass Science. 2014. Vol. 5. N. 1, P. 31–56.

7. Мазурин О.В. Проблемы обеспечения совместимости значений температур стеклования, публикуемых в научной литературе // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33, №1, С. 34–55.

8. Phillips J.C., Thorpe M.F. Constraint theory, vector percolation and glass formation // Solid state Commun. 1985. Vol. 53. N. 8. P. 699–702.

9. Jiang Z.-H, , Zhang Q.-Y. The structure of glass: a phase equilibrium diagram approach // Progress in Materials Science. 2014. Vol. 61. P. 144–215.

10. Денисов В.М. и др. Строение и свойства расплавленных оксидов. Учреждение Российской академии образования" Уральское отделение". 1999.

11. Hoppe U., Stachel D., Beyer D. The oxygen coordination of metal ions in phosphate and silicate glasses studied by a combination of X-ray and neutron diffraction // Physica Scripta. 1995. Vol. T57. P. 122–126.

12. Huang C., Cormack A.N. Structural dufferences and phase separation in alkaly silicate glasses // Journal of Chemical Physics. 1991. Vol. 95. N. 5. P. 3634–3642.

13. Kurkjian C.R., Prindle W.R. Perspectives on the history of glass composition // Journal of the American Ceramic Society. 1998. Vol. 83. N. 4. P. 795–813.

14. Duffy J.A., Ingram M.D. An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept // Journal of Non-Crystalline Solids. 1976. Vol. 21. P. 373–410.

15. Duffy J.A., Ingram M.D. Solvent properties of glass melts: resemblance to queous solutions // Comptes Rendus Chimie. 2002. Vol. 5. P. 797–804.

16. Iwamoto N., Makino Y., Kasahara S. Correlation between refraction basicity and theoretical optical basicity. Part II. PbO-SiO<sub>2</sub>, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> and K<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 1984. Vol. 68. P. 389–397.

17. Vogel W. Glass Chemistry. Springer-Verlah. 2nd edition. 1992. 158. p.

18. Mott N.F., Davis E.A. Electronic processes in non-cryst // Mater. Oxford. 1979. 437 p.

19. Kowada Y., Adachi H., Tatsumisago M., Minami T. Electronic states of transition metal ions in silicate glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 1995. Vol. 192-193. P. 316–320.

20. Бобкова Н.М. Физическая химия силикатов и тугоплавких соединений. Минск: Вышэйшая школа. 1984. С. 128–133.

21. Laurent O., Mantisi B., Micoulaut M., Structure and topology of soda-lime silicate glasses: implications for window glass // Journal of Physical Chemistry B. 2014. Vol. 118. P. 12750–12762.

22. Engelhardt L.G., Zeigan D., Jancke H., Wieker W., Hoebbel D. 29Si–NMR–Spektroskopie an Silicatlösungen. II. Zur Abhängigkeit der Struktur der Silicatanionen in wäßrigen Natriumsilicatlösungen vom Na: Si–Verhältnis // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1975. Vol. 418. N. 1. P. 17–28.

23. Yadav A.K., Singha P. A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy // Royal Soc. Chem. Advances. 2015. Vol. 5. P. 67583–67609.

24. McMillan P. Structural studies of silicate glasses and melts – applications and limitations of Raman spectroscopy // American Mineralogist. 1984. Vol. 69. P. 622–644.

25. Colomban P., Tournie A., Bellot-Gurlet L. Raman identification of glassy silicates used in ceramics, glass and jewellery: a tentative differentiation guide // Journal of Raman Spectroscopy. 2006. Vol. 37. P. 841–852.

26. Ricciardi P., Colomban P., Tournie A., Milande V. Nondestructive on-site identidication of ancient glasses: genuine artefacts, embellished pieces or forgeries // Journal of Raman Spectroscopy. 2009. Vol. 40. P. 604–617.

27. Abgelghany A.M. The elusory role of low level doping transition metals in lead silicate glasses // Silicon. 2010. Vol. 2. P. 179–184.

28. Stebbins J.F. Identification of multiple structural species in silicate glasses by <sup>29</sup>Si NMR // Nature.
1987. Vol. 330(6147). P. 465–467.

29. Мазурин О.В., Роскова Г.Н. и др. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Л. Наука. 1991. С. 11–24.

30. Haller W., Blackburn D.H., Simmons J.H. Miscibility gaps in alkaline-silicate binaries – data and thermodynamic interpretation // Journal of the American Ceramic Society. 1974. Vol. 57. N.3. P. 120–126.

31. Галахов Ф.Я. Микроликвация в двухкомпонентных силикатных системах, в сб. Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах. М. Наука. 1965. С. 110–120.

32. Burnett D.G., Douglas R.W. Liquid-liquid phase separation in the soda-lime-silica system // Physics and Chemistry of Glasses. 1970. Vol. 11. N.5. P. 125–135.

33. Гоганов Д.А., Порай-Кошиц Е.А. Изменение надмолекулярной структуры натриевосиликатного стекла при его нагревании // ДАН СССР. 1965. Т. 165. №5. С. 1037–1040.

34. Weyl W.A. Structure of subsurface layers and their role in glass technology // Journal of Non-Crystalline Solids.1975. Vol. 19. P. 1–25.

35. Dronskowski R. Computational Chemistry of Solid State Materials. Weinheim. Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2005.

36. Kohara S., Ohno H., Takata M., Usuki T., Morita H., Suzuya K., Akola J., Pusztai L. Lead silicate glasses: Binary network-former glasses with large amounts of free volume // Physical Review B. 2010. Vol. 82B. P. 134209-1–134209-7.

37. Alderman O.L.G., Hannon A.C., Holland D. et al. Lone-pair distribution and plumbite network formation in high lead silicate glass, 80PbO·20SiO<sub>2</sub> // Physical Chemistry Chemical Physics. 2013. Vol. 15. P. 8506–8519.

38. Kacem I.B., Gautron L., Coillot D., Neuville D.R. Structure and properties of lead silicate glasses and melts // Chemical Geology. 2017. Vol. 461. P. 104–114.

39. Wang P.W., Zhang L. Structural role of lead in lead silicate glasses derived from XPS spectra // Journal of Non-Crystalline Solids. 1996. Vol. 194. P. 129–134.

40. Mizuno M., Takahashi M., Takaishi T., Yoko T. Leaching of lead and connectivity of plumbate networks in lead silicate glasses // Journal of the American Ceramic Society. 2005. Vol. 88. N. 10. P. 2908–2912.

41. Rybicki J., Rybicka A., Witkowska A., Bergmański G., Di Cicco A., Minicucci M., Mancini G. The structure of lead-silicate glasses: molecular dynamics and EXAFS studies // Journal of Physics: Condensed Matter. 2001. Vol. 13. N 43. P. 9781–9797.

42. Bray P.J. Proc 4th AU-Union Conf Glassy State // The Structure of Glass. pt II. Leningrad. 1964. P. 52–64.

43. Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. Т.1. Л.. Наука. 1973.

44. Kato K. Crystal structure of lead silicate (Pb<sub>11</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>17</sub>) // Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. 1982. Vol. 38. N. 1. P. 57–62.

45. Jak E., Hayes P.C., Degterov S., Pelton A.D., Wu P. Thermodynamic optimization of the systems PbO-SiO<sub>2</sub>, PbO-ZnO, ZnO-SiO<sub>2</sub> and PbO-ZnO-SiO<sub>2</sub> // Metallurgical and Materials Transactions B. 1997. Vol. 28. N 6. P. 1011–1018.

46. Calvert P.D., Shaw R.R. Liquidus Behavior in the Silica-Rich Region of the System PbO-SiO<sub>2</sub> // Journal of the American Ceramic Society. 1970. Vol. 53. N 6. P. 350–352.

47. Shevchenko M., Jak E. Experimental phase equilibria studies of the PbO–SiO<sub>2</sub> system // Journal of the American Ceramic Society. 2018. Vol. 101. N. 1. P. 458–471.

48. Pelton A.D. Thermodynamically optimised phase diagrams of oxide systems // CRCT, Ecole Polytechnique de Montreal, Final report, unpublished research. 1994.

49. Kopyto M., Przybyło W., Onderka B., Fitzner K. Thermodynamic properties of Sb<sub>2</sub>O3-SiO<sub>2</sub> and PbO-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> liquid solutions // Archives of Metallurgy and Materials. 2009. Vol. 54. P. 811–822.

50. Golubkov V.V., Bogdanov V.N., Pakhnin A.Ya., Solovyev V.A., Zhivaeva E.V. et al, Microinhomogeneities of glasses of the system PbO-SiO<sub>2</sub> // The Journal of Chemical Physics. 1999. Vol. 110. N. 10. P. 4897–4906.

51. Фабелинский И.Л. Молекулярное рассеяние света. М.: Наука. 1965. 511 с.

52. Максимов Л.В. Низкочастотное комбинационное рассеяние и структура стекла // Физика и химия стекла. 1991. Т. 17. № 5. С. 843–844.

53. Vogel W. Neue Erkenntnisse über die glasstruktur // Silikattechnik. 1959. B.10. P. 241–250.

54. Кривовичев С.В., Бернс П.К. Кристаллическая структура синтетического аламозита // Записки Всероссийского минералогического общества. 2004. Т. 133. Н. 5. С. 70–76.

55. Siidra O.I., Zenko D.S., Krivovichev S.V. Structural complexity of lead silicates: Crystal structure of Pb<sub>21</sub>[Si<sub>7</sub>O<sub>22</sub>]<sub>2</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>13</sub>] and its comparison to hyttsjoite // American Mineralogist. 2014. Vol. 99. N 4. P. 817–823.

56. Imaoka M., Hasegawa H., Yasui I. X-ray diffraction analysis on the structure of the glasses in the system PbO-SiO<sub>2</sub> // Journal of Non-Crystalline Solids. 1986. Vol. 85. P. 393–412.

57. Rybicka A., Rybicki J., Witkowska A., Feliziani S., Mancini G. The structure of the first coordination shell of Pb atoms in lead-silicate glasses: a molecular dynamics studio // Computational methods in science and technology, 1999. Vol. 5. P. 67–74. 58. Kaur A., Khanna A., Singla S., Dixit A., Kothiyal G.P., Krishnan K., Aggarwal S.K., Sathe V., González F., González-Barriuso M. Structure–property correlations in lead silicate glasses and crystalline phases // Phase Transitions. 2013. Vol. 86. № 8. P. 759–777.

Geller R.F., Bunting E.N. The system K<sub>2</sub>O–PbO–SiO<sub>2</sub> //J. Res. Natl. Bureau Stand. 1936. Vol. 17.
 P. 277–289.

60. Букаринова П.В., Демкина Л.И., Смирнова Е.В. Свойства стекол системы K<sub>2</sub>O-PbO-SiO<sub>2</sub> их связь с диаграммой состояния // Физика и Химия Стекла. 1985. Т. 116 №. 5. С. 565–572.

61. Moore P.B., Sen Gupta P.K., Schlemper E.O. Solid solution in plumbous potassium oxysilicate affected by interaction of a lone pair with bond pairs // Nature. 1985. Vol. 318. N. 12. P. 548–550.

62. Bassi G., Lajzerowich J., Structure du pyrogermanate de plomb potassium K<sub>2</sub>Pb<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> // Bulletin de Minéralogie. 1965. Vol. 88, P. 342–344.

63. Фигуровский И.А, Федоров М.П., Рашина Е.П. Влияние огнеупоров на срок службы ванных печей // Стекло и керамика. 1972. №. 11. С. 27–29.

64. Peddle C.J. A comparison of the soda-lime-silica and potash-lime silica glasses // Journal of Society of Glass-technology. 1920. Vol. 4. P. 71–107.

65. Bannister F.A. A relation between the density and refractive index of silicate glasses, with application to the determination of imitation gem-stones // Mineralogical Magazine. 1929. Vol. 122. N. 126. P. 136–154.

66. Frohberg M.G., Rohde W. Untersuchung der Viskosität im flüssigen Bereich des system K<sub>2</sub>O-PbO-SiO<sub>2</sub> // Glastechn. Ber. 1964. Vol. 35. P. 453–459.

67. Pohlmann H.-J., Viskositätsuntersuchungen an Gläsern im kieselsäurereichen Teil des Systems K<sub>2</sub>O-PbO-SiO<sub>2</sub> // Glastechn. Ber. 1976. Vol. 49. N. 8. P. 177–182.

68. Anan'ev A, Bogdanov V., Maksimov L., Yanush O. Fluctuation inhomogeneities of glasses and melts studied by light scattering spectroscopy and high temperature acoustic methods // Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B. 2012. Vol. 53. N. 3. P. 107–114.

69. Anan'ev A.V., Ananyev V.A., Bogdanov V., Maksimov L.V. Characterization of optical glasses by Rayleigh and Mandel'shtam–Brillouin scattering and high temperature acoustic methods. Part 1. Flint glasses // Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B. 2015. Vol. 56. N. 1. P. 15–23.

70. Liu L. Infrared spectroscopy on lead silicate glass // Zeitschrift für Physik B Condensed Matter., 1993. Vol. 90. P. 393–399.

71. Robinet L., Bouquillon A., Hartwig J. Correctations between Raman parameters and elemental composition in lead and lead alkali silicate glasses // Journal of Raman Spectroscopy. 2008. Vol. 39. P. 618–626.

72. Abo-Naf S.M., Elwan R.L., Marzouk M.A. Structure-property correlations in the SiO<sub>2</sub>-PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2012. Vol. 23. P. 1022–1030.

73. Glebov L.B. Optical absorption and ionization of silicate glasses // Laser induced damage in optical materials. SPIE. 2001. Vol. 4347. P. 343–358.

74. Мотт Н., Дэвис Э., Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир. 1974. С. 587.

75. Trukhin A.N., Tolstoi M.N., Glebov L.B., Savelev V.L. Elementary electronic excitations in pure sodium silicate glasses // Physica Status Solidi B. 1980. Vol. 99. P. 155–162.

76. Glebov L.B., Boulos E.N. Absorption of iron and water in the Na<sub>2</sub>O-CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> glasses. II. Selection of intrinsic, ferric, and ferrous spectra in the visible and UV regions // Journal of Non-Crystalline Solids. 1998. Vol. 242. P. 49–62.

77. Smith D.Y., Shiles E., Inokuti M., Ulraviolet color centers and refraction in silicate glasses // Physica Status Solidi C. 2005. Vol. 2. N. 1. P. 310–313.

78. Abo-Naf S.M. FIR and UV-VIS and UV-VIS optical absorption spectra of gamma-irradiated MoO<sub>3</sub>-doped lead borate glasses // Journ. of Non-Crystalline Solids. 2012. Vol. 358. P. 406–413.

79. Azooz M.A., ElBatal F.H. Gamma ray interaction with ransition metals-doped lead silicate glasses // Materials Chemistry and physics. 2009. Vol. 117. P. 59–65.

80. Duffy J.A., Ingram M.D. Use of thallium(I), lead(II) and bismuth(III) as spectroscopic probes for ionic-covalent interaction in glasses // Journal of Chemical Physics. 1970. Vol. 52. N. 7. P. 3752–3754.
81. Stroud J.S., Lell E. Optical absorption of lead in glasses // Journal of the American Ceramic Society.1971. Vol. 54. N. 11. P. 554–555.

82. Губанов В.А., Зацепин А.Ф., Кортов В.С., Фрейдман С.П., Черлов Г.Б. Структура электронных уровней немостиковых атомов кислорода в кварцевых и щелочно-силикатных стеклах // Физика и химия стекла. 1987. Т.13. №. 6. С. 811–817.

83. Зацепин А.В., Бирюков Д.Ю., Гаврилов Н.В., Штанг Т.В., Koubisy M.S.I., Парулин Р.А. Индуцированный квазидинамический беспорядок в структуре имплантированного ионами рения кварцевого стекла // Физика твердого тела. 2019. Т. 61. №. 6. С. 1094–1099.

84 Вайнштейн. И.А., Зацепин А.Ф., Кортов В.С., Щапова Ю.В., Правило Урбаха в стеклах РbO– SiO<sub>2</sub> // Физика твердого тела. 2000. Т. 42. №. 2. С. 224–229.

85. Rabinovich E.M. Lead in glasses // Journal of Materials Science. 1976. Vol. 11. P. 925–948.

86. Hampton W.M. Colour of heavy lead silicate glasses // Nature. 1946. Vol. 158. Octiber 26. P. 582.
87. Gubanov V.A., Zatsepin A.F., Kortov V.S., Novikov D.L., Freidman S.P., Cherlov G.B., Schapova U.V. Electronic states spectrum for lead silicate glasses with different short-range order structures //

Journal of Non-Crystalline Solids. 1991. Vol. 127. P. 259–266.

88. Bourdillon A.J., Khumalo F., Bordas J. The reflection spectrum of lead glass // Philosophical Magazine B. 1978. Vol. 37. N. 6. P. 731–738.

89. Paul A. Mechanism of selenium pink colouration in glass // Journal of Materials Science. 1975.Vol. 10. P. 415–421.

90. Даувальтер А.Н. Хрустальные, цветные и опаловые стекла. М. Гизлегпром. 1957.

91. Siegel H. Optical absorption in glasses // Treatise on Materials Science and Engineering. Vol. 13.1977. P. 5–89.

92. Коцик И., Небрженский И., Фандерлик И. Окрашивание стекла. М. Стройиздат. 1983. 212 с.

93. Варгин В.В. Производство цветного стекла. М.-Л. Гизлегпром. 1940. 284 с.

94. Варгин В.В. Цветные стекла, их изготовление и свойства. Л. ОНТИ-госхимтехиздат. 1934. 106 с.

95. Weyl W.A. Coloured glasses, Society of glass technology. 1951. 542 p.; reprint 2016.

96. Кутолин С.А., Нейч А.И. Физическая химия цветного стекла. М. Стройиздат. 1988. 294 с.

97. Драго Р. Физические методы в химии. Т. 1, 2. М.: Мир. 1981.

98. Keppler H. Crystal field spectra and geochemistry of transition metal ions in silicate glasses // American Mineralogist. 1992. Vol. 77. P. 62–75.

99. Mekki A., Salim M. XPS study of transition metal doped silicate glasses // Journal Electron Miscroscopy and related phenomena. 1999. Vol. 101–103. P. 227–232.

100. Fornacelli C., Ceglia A., Bracci S., Vilarigues M. The role of different network modifying cations on the speciation of the Co(+2) complex in silicates and implication in the investigation of historical glasses // Apectrochimica Acta Part A. 2018. Vol. 188. P. 507–515.

101. Bingham P.A., Jackson C.M. Roman blue-gren bottle glass: chemical-optical analysis and high temperature viscosity modelling // Journal of Archeological Science. 2008. Vol. 35. P. 302–309.

102. Faye G.H. The optical absorption spectrum of tetrahedrally bonded Fe(3+) in orthoclase // The Canadian Mineralogist. 1969. Vol. 10. N. 1. P. 112–117.

103. Ehrt D., Leister M., Matthai A. Polyvalent elements iron, tin and titanium in silicate, phosphate and fluoride glasses and melts // Physics and Chemistry of Glasses. 2001. Vol. 42. N. 3. P. 231–239.

104. Bates C.A. Tetrahedrally coordinated Cu(2+) ions // Physics letters. 1969. Vol. 29A. N. 5. P. 252–253.

105. Debnath R., Das S.K. Site-dependent luminescence of Cu(+) ions in silica glass // Chemical Physics letters. 1989. Vol. 155. N. 1. P. 52–58.

106. Debnath R., Chaudhury J., Chanra Bera S. Optical properties and nature of coordination of Cu(+) ions in calcium metaphosphate glass // Physica Status Solidi B. 1990. Vol. 157. P. 723–733.

107. Klokisher S., Behrens M., Reu O. et al. Cation ordering in natural and synthetic (Cu<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> and (Cu<sub>1-x</sub>)Zn<sub>x</sub>)<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> // The Journal of Physical Chemistry A. 2011. Vol. 115. P. 9954–9968.

108. Bell A.M.T., Knight K.S., Henderson C.M.B., Fitch A.N. Revision of the structure of  $Cs_2CuSi_5O_{12}$  leucite as orthorhombic Pbca // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. 2010. Vol. B66. P. 51–59.

109. Waychunas G.A., Brown G., Ponader C.W., Jackson W.E. Evidence from X-ray absorption for network-forming Fe(2+) in molten alkali silicates // Nature. 1988. Vol. 332. P. 251–253.

110. Chopinet M.-H., Lizarazu D., Rocaniére C. L'importance des phénomènes d'oxydo-réduction dans le verre // C.R. Chimie. 2002. Vol. 5. P. 939–949.

111. Johnston W.D. Oxidation-reduction equilibria in iron-containing glass // Journal of the American Ceramic Society. 1964. Vol. 47. N. 4. P. 198–201.

112. Johnston W.D., Chelko A. Oxidation-reduction in molten  $Na_2O \cdot 2SiO_2$  glass in contact with metallic copper and silver // Journal of the American Ceramic Society.1966. Vol. 49. N. 10. P. 562–564.

113. Edwards R.J., Paul A., Douglas R.W. Spectroscopy and oxidation-reduction of iron and copper // Physics and Chemistry of Glasses. 1972. Vol. 13. N. 5. P. 131–136.

114. Borisov A., Palme H. Experimental determination of the solubility of Au in silicate melts // Mineralogy and Petrology. 1996. Vol. 56. P. 297–312.

115. Bring T. Red glass coloration // Doctoral Thesis in Chemistry. Stockholm. Sweden. 2006. P. 77.

116. Lois C. Gold nanoparticles in the past: before the nanotechnology era // Gold nanoparticles for physics, chemistry and biology. Imperial college press. 2012. P. 1–27.

117. Liang Z.H., Cooper A.R. Ruby glass produced in a Pt-Au crucible // Journal of the American Ceramic Society. 1985. Vol. 68, N. 9. P. C221.

118. Newton R.C. Metallic gold and ruby glass // Journal Glass Studies. 1970. Vol. 12. P. 165–170.

119. Hun L.B. The true story of purple of Cassius // Gold Bulletin, 1976, Vol. 9, n. 4, pp 134–139.

120. White D.G., Uzdaviny A., Plaisance C.A. Alchemical traditions: From antiquity to the avantgarde. Numen Books. 2013.

121. The purple of Cassius // Scientific American. 1857. Vol. 13. N. 14. P. 107.

122. Figuier M. Analysis of the purple powder of Cassius // Annales de Chimie et de Physique. Juillet 1844. P. 392–393.

123. Moir J. Colloidal gold and "purple of Cassius" // Transactions of the Royal Society of South Africa. 1911. P. 203–204.

124. Wagner F.E., Haslbeck S., Stievano L., Calogero S., Pankhurst Q.A., Martinek K.-P. Before striking gold in gold-ruby glass // Nature. 2000. Vol. 407. P. 691–692.

125. Eichelbaum M., Rademann K., Hoell A. et al. Photoluminescence of atomic gold and silver particles in soda-lime silicate glasses // Nanotechnology. 2008. Vol. 19. P. 135701–135710.

126. Eichelbaum M., Rademann K., Weigel W. et al. Gold-ruby glass in a new light: on the microstructuring of optical glasses with synchrotron radiation // Gold Bulletin. 2007. Vol. 40. N. 4. P. 278–282.

127. Veazie F.M., Weyl W.A. effect of tin in gold ruby glass // Journal of the American Chemical Society. 1942. Vol. 25. N. 10. P.280–281.

128. Mennig M., Schmitt M., Schmidt H., Berg K.-J., Porstendorfer J. Growth and deformation of gold colloids in lead crystal glass // Fundamentals of Glass science and technology. Proceedings of the Second Conference of the European Society of Glass Science and Technology. Venice. 21 – 23 June 1993. P. 357–362.

129. Amendola V., Pilo R., Frasconi M., Marago O.M., Iati M.A. Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review // Journal of Physics: Condensed Matter. 2017. Vol. 29. P. 203002–203050.

130. Etchegoin P.G., Le Ru E.C., Meyer M. An analytic model for the optical properties of gold // Journal of Chemical Physics. 2006. Vol. 125. P. 164705-1–164705-3.

131. Zheng J., Petty J.T., Dickson R.M. High quantum yield blue emission from water soluble Au8 nanorods // Journal of the American Ceramic Society. 2003. Vol. 125. P. 7780–7781.

132. Pinchuk A., von Plessen G., Kreibig U. Influence of interband electronic transitions on the optical absorption in metal nanoparticles // Journal of Physics D: Applied Physics. 2004. Vol. 37. P. 3133–3139.

133. Garcia M.A. Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications // Journal of Physics D: Applied Physics. 2011. Vol. 44. N. 28. P. 283001–283043.

134. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы, под ред. Ю.Д. Третьякова.
 М. Физматлит. 2010.

135. Mennig M., Berg K.-J. Determination of size shape and concentration of spheroidal silver colloids embedded in glass by VIS-spectroscopy // Materials science and engineering. 1991. Vol. 9. N.
4. P. 421–424.

136. Pellerin M., Blondeau J.-P., Noui S., Allix M., Ory S., Veron O., de Sousa Meneses D., Massiot D. Conrol of selective silicate glass coloration by gold metallic nanoparticles: structural investigation, growth mechanisms, and plasmon resonance modelization // Gold Bulletin. 2013. Vol. 46. P. 243–255.
137. Kreibig U. Anomalous frequency and temperature dependence of the optical absorption of small gold particles // Journal de Physique. 1977. Colloque C2. Vol. 38. N. 7. P. C2–97.

138. Sasai J., Hirao K. Relaxation behavior of nonlinear optical response in borate glasses containing gold nanoparticles // Journal of Applied Physics. 2001. Vol. 89. N. 8. P. 4548–4553.

139. Som T., Karmakar B. Core-Shell Au-Ag Nanoparticles in Dielectric Nanocomposites with Plasmon-Enhanced Fluorescence: A New Paradigm in Antimony Glasses// Nano Research. 2009. Vol. 2. P. 607–616.

140. Kracker M., Thieme C., Thieme K., et al. Redox effects and formation of gold nanoparticles for the nucleation of low thermal expansion phases from BaO/SrO/ZnO/SiO<sub>2</sub> glasses // Royal Soc. Chem. Advances. 2018. Vol. 8. P. 6267–6277.

141. Krohn M.H., Hellmann J.H., Mahieu B., Pantano C.G. Effect of tin-oxide on the physical properties of soda-lime-silica glass // Journal of Non-Crystalline Solids. 2005. Vol. 351. P. 455–465.

142. Haslbeck S., Martinek K.-P., Stievano L., Wagner F.E. Formation of gold nanoparticles in gold ruby glass: The influence of tin // Hyperfine Interactions. 2005. Vol. 165. P. 89–94.

143. Gateau P., Petitjean C., Panteix P.J., Rapin C., Vilasi M. Solubility of tin dioxide in soda-lime silicate melts // Journal of Non-Crystalline Solids. 2012. Vol. 358. P. 1135–1140.

144. Williams J.A., Rindone G.E., McKinstry H.A. Small-Angle X-Ray scattering analysis of nucleation in glass: III gold ruby glasses // Journal of the American Ceramic Society. 1981. Vol. 64. N. 12. P. 709–713.

145. Mulvaney P. Not all that's gold does glitter // MRS Bulletin. December 2001. P. 1009–1014.

146. Ehrt D., Ebeling P., Natura U. et al. Redox equilibria und ultraviolet radiation induced defects in glasses// Proceedings International Commission on Glass. 2001. Vol. 1. P. 84–93.

147. Saiyasombat C. Preparation, structure and properties of gold-based "ruby" sodium silicate glass: A model metal-glass nano-composite // Ph.D. theses in Materials Science and Engeneering. Lehigh University. USA. 2015.

148. Eichelbaum M., Rademann K., Muller R., Radtake M., Reisemeier H., Gorner W. On the chemistry of gold in silicate glasses: studies on a thermally activated growth of gold nanoparticles // Angewandte Chemie International Edition. 2005. 44. P. 7905–7909.

149. Paul A. Chemistry of glasses. Chapman and Hall. 1982. 262 p.

150. Saiyasombat C., Jain H. Effect of tin and gold on sodium ion movement in a sodium silicate glass // Journal of Electroceramics. 2015. Vol. 34. N. 1. P. 57–62.

151. Kaminsky N., Kaminsky F. Features of producing novel colorful self-striking gold and copper ruby glasses // Journal Scientific Israel – technological advantages. 2004. Vol. 6. N. 3 – 4. P. 53–65.

152. Каминская Н.Л. Инициирование наводки в Аи-содержащих стеклах // Стекло и керамика. 1980. Т. 37. С. 23–24.

153. Каминская Н.Л., Гурковский Е.В. Золотое рубиновое стекло. Авторское свидетельство 150211. СССР. заявлено 04.11.1961.

154. Gratuze B. Glass Characterization Using Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry Methods // Recent Advances in Laser Ablation ICP-MS for Archaeology. Springer. 2016.P. 179–196.

155. Каминская Н.Л., Шмелева Н.А., Лазарева В.П. Самонаводящееся золотое рубиновое стекло // Стекло и керамика. 1970. №. 1. С. 16–19.

156. Jitwatcharakomol T., Meechoowa E., Jiarawattananon M., Jiemsirilers S. Kinetic investigation on the color striking of gold ruby glass // Procedia Engineering. 2012. Vol. 32. P. 584–589.

157. Скорняков М.М. Условия ускоренной наводки золотого рубина // Стекло и керамика. 1961. №. 4. С. 232–234.

158. Stalhandsske C., Bring T., Jonson B. Gold ruby glasses: influence of iron and selenium on their colour // European Journal of Glass Science and Technology Part A. 2006. Vol. 47. N. 4. P. 12–120.

159. Fredrickx P., Schryvers D., Janssens K. Nanoscale morphology of a piece of ruby red Kunckel glass // Physics and Chemistry of Glasses. 2002. Vol. 43. N. 4. P. 176–183.

160. Kingery W.D., Vandiver P. The tecchnology of Tiffani art glass // Application of science in the examination of works of art, ed. England P., van Zelst L. Museum of fine arts press Boston. 1983. P. 100–115.

161. Doremus R.H. Optical properties of small silver particles // Journal of Chemical Physics. 1965. Vol. 42. N. 1. P. 414–417.

162. Nikonorov N.V., Sidorov A.I., Tsekhomskii V.A. Silver nanoparticles in oxide glasses: technologies and properties // Silver nanoparticles. 2010. P. 177–200.

163. Paje S.E., Llopis J., Villegas M.A., Garcia M.A., Navarro J.M.F. Thermal effects on optical properties of silver ruby glass // Applied Physics A. 1998. Vol. 67. P. 429–433.

164. Dubiel M., Schneider R., Hofmeister H., Schicke K.-D., Pivin J.C. Formation of argentic clusters and small Ag nanoparticles in soda-lime silicate glass // European Physical Journal D. 2007. Vol. 43. P. 291–294.

165. Sangwaranatee N., Kaewkhao J., Ruangtaweep Y. Effect of SeO<sub>2</sub> on glass coloration from silver nanoparticles in self striking process // Materials Today: Proceedings. 2017. Vol. 4. P. 6444–6449.

166. Gil C., Villegas M.A., Navarro J.M.F. Polyvalent oxide doped lead crystal glasses ion exchanged with silver // Glass Technology. 2004. Vol. 45. N. 4. P. 182–188.

167. Gil C., Villegas M.A., Navarro J.M.F. Preparation and study of superficially coloured lead glass // Journal of Materials Science. 2005. Vol. 40. N. 23. P. 6201–6206.

168. Gil C., Villegas M.A. Ruby coloured lead glasses by generation of silver nanoparticles // Materials Chemistry and Physics. 2004. Vol. 88. P. 185–191.

169. Demichev I.A., Nikonorov N.V., Sidorov A.I. Formation of core-shell bimetallic nanostructures in alkali silicate glasses in the course of silver and copper ion exchange and thermal treatment // The Journal of Physical Chemistry C. 2015. Vol. 119. P. 19344–19349.

170. Forst E., Kreidl N.J. Red silver glasses // Journal of the American Ceramic Society. 1942. Vol. 25.N. 10. P. 278–280.

171. Banerjee B.K. Studies on red-colored silver glass // Journal of the American Ceramic Society. 1954. Vol. 37. N. 6. P. 288–290.

172. Magruder III R.H., Wittig J.E., Zuhr R.A. Wavelength tenability of the surface plasmon resonance of nanosize metal colloids in glass // Journal of Non-Crystalline Solids. 1993. Vol. 163. P. 162–168.

173. Jabbareh M.A. Size, shape and temperature dependent surface energy of binary alloy nanoparticles // Applied Surface Science. 2017. Vol. 426. P. 1094–1099.

174. Веллюз Л., Легран М., Грожан М. Оптический круговой дихроизм: Принципы измерения, применение. М. Мир. 1967. 318 с.

175. Rehren T. Rationales in Old World base glass compositions // Journal of Archaeological Science.2000. Vol. 27. P. 1225–1234.

176. James E., Hager J.P. High Temperature Vaporization Chemistry in the Gold-Chlorine System Including Formation of Vapor Complex Species of Gold and Silver with Copper and Iron // Metallurgical and Materials Transactions B. 1978. Vol. 9. N. 4. P. 501–508.

177. Kucharczyk R. A fragment of dichroic glass from Alexandria // Journal Glass Studies. 2014. Vol. 56. P. 29–35.

178. Brill R.H. The chemistry of the Lycurgus Cup // Proceedings of the Seventh International Congress on Glass. Compres rendus. 2. P. 223. 1-13. 1965 Brussels.

179. Chirnside R.C., Proffitt P.M.C. Letter to the Editor. Journal Glass Studies. 1965. N. 7. P. 139-40.

180. Chirnside R.C. The Rothschild Lycurgus Cup: an analytical investigation // Proceedings of the Seventh International Congress on Glass. Comptes rendus. 2. P. 222. 1-6. 1965 Brussels.

181. Lightfoot C. Dichroic Glass from Byzantine Central Anatolia. Bull, Instrumentum. 2003. N. 18. P.15.

182. McCray W.P., Kingery W.D. The unusual optical properties of two venetian glasses // Glass Technology. 1996. Vol. 37. N. 2. P. 57–68.

183. Molina G., Murcia S., Molera J., Roldan C., Crespo D., Pradell T. Color and dicroism of silverstained glasses // Journal of Nanoparticle Research. 2013. Vol. 15:1932. P. 1–13.

184. Borelli N.F., Seward III T.P. Photoinduced optical anisotropy and color adaptation in silvercontaining glasses // Applied Physics Letters. 1979. Vol. 34. N. 6. P. 395–397.

185. Sewars III T.P Coloration and optical anisotropy in silver-containing glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 1980. Vol. 40. P. 499–513.

186. Stalmashonak A., Seifert G., Graener H. Spectral range extension of laser-induced dichroism in composite glass with silver nanoparticles // Journal of Optics A: Pure and Applied Optics. 2009. Vol. 11. N. 6. P. 065001–0605006.

187. Stalmashonak A., Podlipensky A., Seifert G., Graener H. Intensity-driven, laser induced transformation of Ag nanospheres to anisotropic shapes // Applied Physics B. 2009. Vol. 94. P. 459–465.

188. Stalmashonak A., Unal A.A., Seifert G., Graener H. Optimization of dichroism in laser-induced transformation of silver nanoparticles in glass // Proceedings of SPIE. 2008. Vol. 7033. P.70331Z1–70331Z6.

189. Höpken C.A., Fragment of a dichroic cage cup from Dülük Baba Tepesi/Doliche, Turkey // Journal of Glass Studies. 2008. Vol. 50. P. 303.

190. Möncke D., Papageorgiou M., Winterstein A., Zacharias N. Roman glasses coloured by dissolved transition metal ions: redox reactions, optical spectroscopy and ligand field theory // Journal Archeological Science. 2014. Vol. 46. P. 23–36.

191. Moreno I., Araiza J.J., Avendano-Alejio M. Thin-film spatial filters // Optics Letters. 2005. Vol.30. N. 8. P. 914–916.

192. Kilic G., Aral E. Determination of optical band gaps and structural properties of Cu(2+) doped B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses // G.U. Journal of Science. 2009. Vol. 22. N. 3. P. 129–139.

193. Finney W.F., Wilson E., Callender A., Morris M.D., Beck L.W. Reexamination of Hexafluorosilicate Hydrolysis by <sup>19</sup>F NMR and pH Measurement // Environmental Science & Technology. 2006. Vol. 40. N. 8. P. 2572–2577.

194. Трофимова Н.Н., Велигжанин А.А., В.Ю. Мурзин и др. Структурная диагностика функциональных наноматериалов с использованием рентгеновского синхротронного излучения // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. № 5-6. С. 108–112.

195. Yao Z.Y., Möncke D., Kamitsos E.I., Houizot P., Célarié F., Rouxel T., Wondraczek L. Structure and mechanical properties of copper–lead and copper–zinc borate glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 2016. Vol. 435. P. 55–68.

196. Stoll S., Schweiger A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR // Journal of Magnetic Resonance. 2006. Vol. 178. N. 1. P. 42–55.

197. Ритус А.И. Исследование мандельштам-бриллюэновского рассеяния в кристаллах и стеклах // Оптика и спектроскопия. 1975. Т. 39. № 2. С. 373–376.

198. Yang H.U., D'Archangel J., Sundheimer M.L. et al. Optical dielectric function of silver // Physical Review B. 2015. Vol. B91. P. 235137(1–11).

199. Derkachova A., Kolwas K., Demchenko I. Dielectric function for gold in plasmonics applications: size dependence of plasmon resonance frequencies and damping rates for nanospheres // Plasmonics. 2016. Vol. 11. N. 3. P. 941–951.

200. Grady N.K., Halas N.J., Nordlander P. Influence of dielectric function properties on the optical response of plasmon resonant metallic nanoparticles // Chemical Physics Letters. 2004. Vol. 399. P. 167–171.

201. Климов В.В. Наноплазмоника. М. Физматлит. 2009. 480 с.

202. Дроздов А.А., Андреев М.Н., Долженко В.Д., Лунин В.В. О технологии производства смальтового стекла на Усть-Рудицкой фабрике М.В. Ломоносова // Вестник МГУ, серия история (послано в редакцию).

203. Rookzby H.P Lead Arsenate and Lead Phosphate in Opal Glasses // Journal Society of Glass Technology. 1939. Vol. 23. P. 76–81.

204. Jewell J.M., Shelby J.E. The role of water content in the phase separation of soda-lime silicate glasses: the effect of heat treatment on properties // Physics and Chemistry of Glasses. 1991. Vol. 32. N. 3. P. 81–86.

205. Kreidl N.J., Maklad M.S. Effect of water content on phase separation in soda-silica glass // Journal of the American Ceramic Society. 1969. Vol. 52. N. 9. P. 508–509.

206. Jorgensen J.D.. Compression mechanisms in  $\alpha$ -quartz structures - SiO<sub>2</sub> and GeO<sub>2</sub> // J. Appl. Phys. 1978. Vol. 49. P. 5473–5478.

207. Андроненко С.И., Андроненко Р.Р., Васильев А.В., Загребельный О.А. Локальная симметрия ионов Cu<sup>2+</sup> в натриевосиликатном стекле по данным спектров ЭПР // Физика и химия стекла. 2004. Т. 30. № 3. С. 311–317.

208. Barber D.J., Freestone I.C., Moulding K.M. Ancient copper red glasses: investigation and analysis by microbeam techniques // From Mine to Microscope. Advances in the study of ancient technology. Oxbow Books. 2009. P. 115–127.

209. Freestone I.C. Compositions and microstructure of early opaque red glasses // Early vitreous materials. British Museum occasional paper. 1987. Vol. 56. P. 173–191.

210. Bettinali C., Ferraresco G. Luminescence centers in lead silicate glasses // Journal of Non-Crystalline Solids 1968. Vol. 1. P. 91–101.

211. Bettinali C., Gottardi V., Locardi B. Luminescence and structure in lead silicate glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 1969. Vol. 1. P. 360–370.

212. Sanada T., Yamamoto K., Wada N., Kojima K. Green luminescence from Mn ions in ZnO-GeO<sub>2</sub> glasses prepared by sol-gel method and their glass ceramics // Thin Solid Films. 2006. Vol. 496. P. 169–173.

213. Wang M., Cheng J., Li M., He F. Raman spectra of soda-lime-silicate glass doped with rare earth // Physica B. 2011. Vol. 406. P. 3865–3869.

214. Umesaki N., Takahashi M., Tatsumisago M., Minami T. Raman spectroscopic study of alkali silicate glasses and melts // Journal of Non-Crystalline Solids. 1996. Vol. 205 – 207. P. 225–230.

215. Feller S., Lodden G., Riley A. et al. A multispectroscopic structural study of lead silicate glasses over an extended range of compositions // Journal of Non-Crystalline Solids. 2010. Vol. 356. P. 304–313.

216. Hawes M.G. The platinum metals in glass. Coloration and other effects of metals in solution and suspension // Platinum Metals Review. 1957. Vol. 1. N. 2. P. 44–48.

217. Безбородов М.А. Вязкость силикатных стекол. М. Наука и техника. 1975. 352 с.

218. Андреев М.Н., Дроздов А.А., Краснобров В.Д. Комплексное исследование состава и микроструктуры исторических стекол // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2019, Т. 60, № 6. С. 435–446.

219. Zatsepin A.F., Zhidkov I.S., Kukharenko A.I., et al. An intrinsic luminescence in binary lead silicate glasses // Optical Materials. 2012. Vol. 34. P. 807–811.

220. Zahra A.-M., Zahra C.Y., Piriou B. DSC and Raman studies of lead borate and lead silicate glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 1993. Vol. 155. N. 1. P. 45–55.

221. Furukawa T., Brawer S.A., White W.B. The structure of lead silicate glasses determined by vibrational spectroscopy // Journal of Materials Science. 1978. Vol. 13. N. 2. P. 268–282.

222. Ohno H., Nagasaki T., Igawa N., Kawamura H. Neutron irradiation effects of PbO-SiO<sub>2</sub> glasses // Journal of Nuclear Materials. 1991. Vol. 179–181. P. 473–476.

223. Worrell C.A., Henshall T. Vibrational spectroscopic studies of some lead silicate glasses // Journal of Non-Crystalline Solids, 1978, Vol. 29, P. 283–299.

224. Morikawa H., Takagi Y., Ohno H. Structural analysis of 2PbO·SiO<sub>2</sub> glass // Journal of Non-Crystalline Solids. 1982. Vol. 53, N. 1–2. P. 173–182.

225. Kacem I.B., Gautron L., Coillot D., Neuville D.R. Structure and properties of lead silicate glasses and melts // Chemical Geology. 2017. Vol. 461. P. 104–114.

226. Sharma S.K., Mammone J.F., Nicol M.F. Raman investigation of ring configurations in vitreous silica // Nature. 1981. Vol. 292. N. 5819. P. 140.

227. Sharma S.K., Philpotts J.A., Matson D.W. Ring distributions in alkali- and alkaline-earth aluminosilicate framework glasses- a raman spectroscopic study // Journal of Non-Crystalline Solids. 1985. Vol. 71. N. 1-3. P. 403–410.

228. Galeener F.L. Planar rings in vitreous silica // Journal of Non-Crystalline Solids. 1982. Vol. 49. N.1-3. P. 53–62.

229. Galeener F.L. Planar rings in glasses // Solid State Communications. 1982. Vol. 44. N. 7. P. 1037–1040.

230. Neuville D.R., de Ligny D., Henderson G.S. Advances in Raman Spectroscopy Applied to Earth and Material Sciences // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2014. Vol. 78, N. 1. P. 509–541.

231. McMillan P.F., Poe B.T., Gillet P.H., Reynard B. A study of SiO<sub>2</sub> glass and supercooled liquid to
1950 K via high-temperature Raman spectroscopy // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1994. Vol.
58. N. 17. P. 3653–3664

232. de Kever E., Frischat G.H. Influence of batch moisture and atmosphere on melting behavior of lead oxide-containing glass // Journal of the American Ceramic Society. 1990. Vol. 73. N. 7. P. 2165–2166.

233. Dungworth D., Brian C. Investigation of Late 17th century crystal glass. Centre for Archeology.Report 21. English Heritage. 2005. P. 51.

234. Bäck L.G., Ali S., Karlsson S., Wondraczek L., Jonson B. X-ray and UV-Vis-NIR absorption spectroscopy studies of the Cu(I) and Cu(II) coordination environments in mixed alkali-lime-silicate glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 2019. available on-line.

235. Samkongngam K., Buntem R. XANES studies on the oxidation states of copper ion in silicate glasses // Key Engineering Materials. 2017. Vol. 757. P. 9–13.

236. Mekki A., Holland D., McConville C.F. X-ray photoelectron spectroscopy study of copper sodium silicate glass surfaces // Journal of Non-Crystalline Solids. 1997. Vol. 215. P. 271–282.

237. Jiménez J.A. Absorption spectroscopy analysis of calcium-phosphate glasses higly doped with monovalent copper // ChemPhysChem. 2016. Vol. 17. P. 1642–1646.

238. Stroud J.S. Optical absorption and color caused by selected cations in high-density, lead silicate glasses // Journal of the American Ceramic Society. 1971. Vol. 54. N. 8. P. 401–406.

239. Bae B., Weinberg M.C. Optical absorption of copper phosphate glasses in the visible spectrum // Journal of Non-Crystalline Solids. 1994. Vol. 168. P. 223–231.

240. Thiemsorn T., Keowkamnerd K., Suwannathada P. et al. Redox ratio and optical absorption of polyvalent ions in industrial glasses // Bulletin of Materials Science. 2007. Vol. 30. N. 5. P. 487–495.

241. Cable M., Xiang Z.D. The optical spectra of copper ions in alkali-lime-silica glasses // Physics and Chemistry of glasses. 1992. Vol. 33. N. 4. P. 154–160.

242. Bäck L.G. Electronic spectra and molar extinction coefficient of Cu(2+) in mixed alkali-alkaline earth-silica glasses // Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B. 2015. Vol. 56. N. 1. P. 8–14.

243. Kawamura K., Kawahara A., Itiyama J.T. The crystal structure of  $Li_2Cu_5(Si_2O_7)_2$  and the proposal of new values for the effective ionic radii of  $Cu^{2+}//$  Acta Crystallographica. 1978. Vol. B34. P. 3181–3185.

244. Heinrich A., Gramlich V.  $Cs_2Cu_2Si_8O_{19}$ , a new double layer silicate structure // Naturwissenschaften. 1982. Vol. 69. P. 142–143.

245. Lajzerowicz J. Etude par diffraction des rayons X et absorption infra-rouge de la barysilite, MnPb<sub>8</sub>·3Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, et de composés isomorphes // Acta Crystallographica. 1966. Vol. 20. P. 357–363.

246. Durán A., Navarro J.F., Solé J.G., Agullo-Lopez F. Study of the colouring process in copper ruby glasses by optical and EPR spectroscopy // Journal of Materials Science. 1984. Vol. 19. N. 5. P. 1468–1475.

247. Gonella F., Caccavale F., Bogomolova L.D., Jachkin V.A. Application of electron paramagnetic resonance to the study of Cu<sup>2+</sup> ions in Cu-Na ion-exchanged glasses // Applied Physics A. 1999. Vol. 68. N. 5. P. 539–546.

248. Mekki A., Holland D., Ziq K., McConville C.F. Magnetisation and XPS studies of the redox state of copper in SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-CuO glasses // Physics and Chemistry of Glasses. 1998. Vol. 39. N. 1. P. 45–49.

249. Kim K.S., O'Leary T.J., Winograd N. X-Ray Photoelectron Spectra of Lead Oxides // Analytical Chemistry. 1973. Vol. 45. N. 13. P. 2214–2218.

250. Wu C.-K., Yin M., O'Brien S., Koberstein J.T. Quantitative analysis of copper oxide nanoparticle composition and structure by X-ray photoelectron spectroscopy // Chemistry of Materials. 2006. Vol. 18. P. 6054–6058.

251. Misinu A., Piccaluga G., Pina G. et al. Coordination of zinc and copper in phosphate glasses by EXAFS // Journal of Non-Crystalline Solids. 1991. Vol. 136. P. 198–204.

252. Kreibig U., Vollmer M. Optical properties of metal clusters. Berlin. Springer-Verlag. 1995.

253. Koppen J.V., Hapka M., Szczęśniak M.M., Chalasiński G. Optical absorption spectra of gold clusters  $Au_n$  (n = 4, 6, 8, 12, 20) from long-range corrected functionals with optimal tuning // Journal of Chemical Physics. 2012. Vol. 137. P. 114302-1–114302-15.

254. Perez D.P. The silver nanoparticle (nano-Ag) // Nanotechnology and Nanometerial. 2010. P. 334.255. Schreiber H.D., Wilk N.R., Schreiber C.W. A comprehensive electromotive force series of redox

couples in soda-lime-silicate glass // Journal of Non-Crystalline Solids. 1999. Vol. 253. P. 68–75.

256. Nedyalkov N., Stankova N.E., Koleva M.E., Nikov R., Grozeva M., Iordanova E., Yankov G., Aleksandrov L., Iordanova R., Karashanova D. Optical properties modification of gold doped glass induced by nanosecond laser radiation and annealing // Optical Materials. 2018. Vol. 75. P. 646–653.

257. Вейнберг И. Каталог цветного стекла. М. Машиностроение. 1967.

258. Casagrande M., Storaro L., Lenarda M., Gersich J., Stievano L., Wagner F.E., Montanari T. Synthesis and structural characterization of ordered supermicroporous MSU type silica–tin molecular sieves // Journal of Materials Chemistry. 2004. Vol. 14. № 6. P. 1010–1016.

259. Tress H.J. Ruby and related glasses from the standpoint of the chemical potential of oxygen in glass // Physics and Chemistry of Glasses. 1962. Vol. 3. N. 1. P. 28–36.

260. Bojan R.V., Lopez-de-Luzuriaga J.M., Monge M., Olmos M.E., Echeverria R., Lehtonen O., Sundholm D. Double Photoinduced Jahn-Teller Distortion of Tetrahedral Au-I-Sn-II Complexes // ChemPlusChem. 2014. Vol. 79. N. 1. P. 67–76.

261. Lin T.-P., Gabbaï F.P. Bis- and tris-phosphinostannane gold complexes featuring Au→Sn dative interactions: Synthesis, structures, and DFT calculations // Polyhedron. 2017. Vol. 125. P. 18–25.

262. Parrish K.A., King M., Ligare M.R., Johnson G.E., Hernández H. Role of sterics in phosphineligated gold clusters // Physical Chemistry Chemical Physics. 2019. Vol. 21. P. 1689–1699.

263. Horsley M.J., Soda lime silica glass composition. European Patent EP2512999A1.

264. Bogaerts M., Godet S. Phase separated soda-lime-silica glass. US Patent US 8,853,109 B2. October 7. 2014.

265. Cochain B., Neuville D.R., Henderson G.S., McCammon C.A., Pinet O., Richet P. Effects of the Iron Content and Redox State on the Structure of Sodium Borosilicate Glasses: AR aman, Mössbauer and Boron K - Edge XANES Spectroscopy Study // Journal of the American Ceramic Society. 2012. Vol. 95. N. 3. P. 962–971.

266. Jackson W.E., Farges F., Yeager M. et al. Multi-spectroscopic study of Fe(II) in silicate glasses: Implications for the coordination environment of Fe(II) in silicate melts // Geochimica and Cosmochimica acta. 2005. Vol. 69. N. 17. P. 4315–4332.

267. Виды брака в производстве стекла, под ред. Иебсена-Марведеля Г., Брюккера Р. М. Стройиздат. 1986. С. 402–406.

268. Jao J.H., Elder K.R., Guo H., Grant M. Theory and simulation of Ostwald ripening // Physical Review B. 1993. Vol. 47. N. 21. P. 110–125.

269. Inman J.M., Houde-Walter S.N., Greaves G.N., et al. Structural characterisation of silver ion exchange in alumino-silicate glasses // Japanese Journal of Applied Physics. 1993, Vol. 32, P. 667–669.
270. Terrien C. Une "enquête" sur les couleurs de la coupe de Lycurgus // Bulletin de'l Union des professeurs de physique et de chimie, 2008. Vol. 102. N. 109(1). P. 1383–1402.

271. Jeoung J.-S., Poisl W.H., Weinberg M., Smith G.L., Li H. Effect of oxidation state of iron on phase separation in sodium silicate glasses // Journal of the American Ceramic Society. 2001. Vol. 84. N. 8. P. 1859–1864.

272. Tomozava M., Obara R.A. Effect of Minor Third components on metastable immiscibility boundaries of binary glasses // Journal of the American Ceramic Society. 1973. Vol. 56. N. 7. P. 378–381.

273. Бондарь И.А. О влиянии третьего компонента на ликвацию в некоторых двойных силикатных системах // Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах. М. Наука. 1965. С. 121–123.

274. Bowen N.L., Schairer J.F., Willems H.W.V. The ternary system: Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> // American Journal of Science. 1930. P. 405–455.

275. Commons C.H. Past and present practice and theory of opaque glass // American Ceramic Society Bulletin. 1948. Vol. 27. N. 9. P. 337–344.

276. Sola A., Bellucci D., Raucci M.G., Zeppetelli S., Ambrosio L., Cannillo V. Heat treatment of Na<sub>2</sub>O-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> biactive glasses: densification processes and postsintering bioactivity // Journal of Biomedical Materials Research Part A. 2012. Vol. 100A. N. 2. P. 305–322.

277. Tang L., Liao J.W. Research on characteristics of crystallization and phase separation of Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> Opal glass // Journal of Wuhan University of Technology. 2010. Vol. 32. N. 22. P. 52–55.

278. Boigelot R., Gtaz Y., Bourgel C., Defoort F., Poirier J. The SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> binary system: new data concerning the temperature of liquidus and the volatilization of phosphorus // Ceramics International. 2015. Vol. 41. P. 2353–2360.

279. Abdel-Halmeed S.A.M., Farag M.M. Effect of  $P_2O_5$  and  $MnO_2$  on crystallization of magnetic glass ceramics // Journal of Advanced Research. 2014. Vol. 5. N. 5. P. 543–550.

280. Jain J., Hsieh C.H. Diffusion in oxide glasses // Diffusion in non-metallic solids, Landolt-Bornstein, Springer. 1999. P. 1–91.

281. Tang L., Wang J., Quan J. Effect of coloring agents on phase separation and crystallization of opaque glasses // Journal of Wuhan University of Technology. 2013. Vol. 35. N. 4. P. 32–36.

282. Dubiel M., Brunsch S., Arcon I., Frahm R. EXAFS study of silver and rubidium environments in silicate glasses // Journal de Physique IV France. 1997. Vol. 7. Colloque C2 P. 1169–1170.

283. Smogor H., Cardinal T., Jubera V. et al. Effect of silver on phase separation and crystallization of niobium oxide containing glasses // Journal of Solid State Chem. 2009. Vol. 182. P. 1351–1358.

284. Grzelczak M., Perez-Juste J., Maulvaney P., Liz-Marzan L.M. Shape control in gold nanoparticles synthesis // Chemical Society Reviews. 2008. Vol. 37. P. 1783–1791.

285. O'Horo M., Steinitz R. Characterization of devitrification of an ironcontaining glass by electrical and magnetic properties // Materials Research Bulletin. 1968. Vol. 3. N. 2. P. 117–126.

286. Freestone I., Meeks N., Sax M., Higgitt C., The Lycurgus cup—a roman nanotechnology // Gold bulletin. 2007. Vol. 40. N. 4. P. 270–277.

287. ГОСТ EN 572-1-2016. Стекло натрий-кальций-силикатное. Основные характеристики, М., Стандартинформ, 2017.