

Л. Д. БОГОМОЛОВА, В. А. ЖАЧКИН, В. Н. ЛАЗУКИН,
Н. Ф. ШАПОВАЛОВА, В. А. ШМУКЛЕР

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА Cu(II) К ИССЛЕДОВАНИЮ СТРУКТУРЫ СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ $P_2O_5 - B_2O_3 - Cs_2O$

(Представлено академиком Л. А. Арцимовичем 4 V 1971)

Интерес к изучению структурных свойств щелочных борофосфатных стекол, обусловлен тем, что в их состав входят два стеклообразующих окисла P_2O_5 и B_2O_3 , которые, кроме того, в сочетании друг с другом могут давать стеклообразователь PBO_4 с кварцеподобной структурой; это определяет возможность возникновения в щелочных борофосфатных стеклах различных структурных элементов; исследование характера сосуществования в стекле структурных единиц, отличающихся геометрией и типом связей, важно для понимания строения стекла с точки зрения однородности его каркаса.

Для изучения структурных свойств стекол в системе $x \cdot P_2O_5 - y \cdot B_2O_3 - z \cdot Cs_2O$ (где x, y, z — мол. %) в настоящей работе был применен метод э.п.р., причем в качестве парамагнитных центров использовались ионы Cu (II), вводимые в стекло в виде малых добавок CuO. Исследовалась зависимость спектров э.п.р. от состава стекла во всей области стеклообразования данной системы, приведенной на рис. 1. Э.п.р. ионов

Значения параметров спектров э. п. р. Cu (II) Таблица 1
в стеклах системы $P_2O_5 - B_2O_3 - Cs_2O$

Область	Тип центра	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\parallel} \cdot 10^4, \text{см}^{-1}$	$A_{\perp} \cdot 10^4, \text{см}^{-1}$
I	α	2,401—2,441	2,053—2,056	110—120	не разрешена
II	$\alpha + \beta^*$				
III	β	2,390—2,396	2,050—2,055	127—134	не разрешена
IV	I γ	2,366—2,382	2,054—2,056	133—138	не разрешена
	II γ	2,307—2,323	2,05	150—155	24—33
	I γ + II γ				
V	II δ	$2,30 \pm 0,02$	$2,04_8$	154 ± 7	26 ± 5
	III δ	$2,21_7$	$2,02_5$	180 ± 7	
	IV δ	$2,26 \pm 0,015$	$2,04_7$	173 ± 4	30
	VI δ	$2,38 \pm 0,002$	$2,05_8$	118 ± 2	21 ± 1

* Параметры накладывающихся спектров неопределимы.

Cu(II) в бинарных системах $P_2O_5 - Cs_2O$ и $B_2O_3 - Cs_2O$, ограничивающих рассматриваемую тройную систему, а также в тройной системе $P_2O_5 - Al_2O_3 - Cs_2O$ (обозначаемой ниже А), имеющей много общего с системой $P_2O_5 - B_2O_3 - Cs_2O^*$, описан нами в ⁽¹⁻³⁾. Как и в ⁽¹⁻³⁾, спектры э.п.р. были получены на радиоспектрометре РЭ-1301 при 77° К.

Из рис. 2, на котором изображены типичные для данной системы (обозначаемой в дальнейшем В) спектры, видно, что последние могут значительно различаться по внешнему виду. В связи с характером этих спектров и их параметрами, приведенными в табл. 1, исследуемая система может быть разделена на 5 основных областей (их границы обозначены на рис. 1 сплошными линиями).

* На рис. 1 пунктиром нанесены границы стеклообразования системы А и обозначены области с характерным изменением спектров э.п.р. в этой системе, которые обсуждались нами в ⁽³⁾.

Рис. 1. Область стеклообразования в системе $P_2O_5 - V_2O_3 - Cs_2O$. 1 — область стеклообразования в системе $P_2O_5 - Al_2O_3 - Cs_2O$; 2 — исследованные составы; 3 — составы, в которых присутствует центр β

Рис. 2. Спектры э.п.р. Cu(II), типичные для областей: I — $55\text{P}_2\text{O}_5 - 10\text{B}_2\text{O}_3 - 35\text{Cs}_2\text{O}$; II — $60\text{P}_2\text{O}_5 - 25\text{B}_2\text{O}_3 - 15\text{Cs}_2\text{O}$; III — $35\text{P}_2\text{O}_5 - 55\text{B}_2\text{O}_3 - 10\text{Cs}_2\text{O}$; IV — $5\text{P}_2\text{O}_5 - 65\text{B}_2\text{O}_3 - 30\text{Cs}_2\text{O}$; V — $10\text{P}_2\text{O}_5 - 45\text{B}_2\text{O}_3 - 45\text{Cs}_2\text{O}$

алюминия, V_2O_5 слабее влияет на изменение параметров, чем Al_2O_3 , при эквимолекулярном замещении ими P_2O_5 . Так, величина $g_{\parallel}$, как и в случае системы А, может быть описана эмпирической формулой $g_{\parallel} = 2,473 - ay - bz$, где $b = 0,0015$; но в данной системе $a = 0,0013$ (в системе А $a = 0,0032$).

При изменении состава вдоль разрезов $y = \text{const}$ и $z = \text{const}$ характер изменения параметров спектров э.п.р. в системах A и B идентичен, но при изменении вдоль разреза $x = \text{const}$ несколько различен. Это связано с тем, что, как следует из приведенной выше формулы, вклады Cs_2O и V_2O_5 в g_{II} для области I сравнимы по величине, поэтому их эквимолекулярное замещение друг на друга мало сказывается на параметрах спектров э.п.р.

Для системы *Б* так же, как и для системы *А*, характерно монотонное изменение параметров спектров э.п.р. Cu^{2+} в области *I*, откуда следует, что ближайшее окружение иона Cu^{2+} не претерпевает качественных изменений по сравнению с цезийфосфатными стеклами, а структурные единицы нового типа, связанные с появлением в матрице стекла V_2O_5 , равномерно распределяются по ее каркасу, не нарушая его однородности.

564

ре, 5 линий; это позволяет предположить, что спектр, наблюдаемый в области II, представляет суперпозицию двух спектров, у которых трудно определить точные значения параметров. Однако можно понять их происхождение, если воспользоваться схематическим изображением положений максимумов линий в магнитном поле в зависимости от состава стекла, как это было предложено нами в (2). На рис. 3 такое изображение дано для составов, лежащих на разрезе $z = \text{const} = 15\%$. Из рис. 3 следует, что область II ((25—35) мол. % B_2O_3) является переходной между I и III, а спектр, наблюдаемый в II, представляет суперпозицию спектров, характерных для областей I и III.

В области III, как следует из рис. 2, III, разрешение спектра на 4 компоненты сверхтонкой структуры в параллельной ориентации значительно лучше, чем в II; параметры спектра в этой области отличаются от параметров области I

(см. табл. 1), что свидетельствует о физически неэквивалентных положениях иона $\text{Cu}(\text{II})$ в стеклах, принадлежащих областям I и III. Поскольку в области III каркас стекла определяется, по-видимому, структурными единицами $[\text{PBO}_4]$, естественно предположить, что спектр β обусловлен ионами Cu^{2+} , находящимися в октаэдре, образованном атомами кислорода, принадлежащими группам $[\text{PBO}_4]$. То, что в области II проявляются как элементы спектра α , так и элементы спектра β , говорит о микро неоднородной структуре каркаса стекла в этой области.

На рис. 1 специально отмечены составы, в которых обнаруживаются те или иные линии спектра β , свидетельствующего о наличии в стекле значительного содержания группы $[\text{PBO}_4]$; характерно, что именно эти составы обладают наибольшей химической устойчивостью и максимальной температурой размягчения.

Область IV примыкает к двойной системе $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Cs}_2\text{O}$, подробно изученной нами в (2). На рис. 4 приведены положения линий СТС для параллельной ориентации в магнитном поле как функция содержания Cs_2O при постоянной концентрации P_2O_5 (0; 5 и 10 мол. %). Подобная картина для двойных цезийборатных стекол приведена и обсуждается в работе (3), где было установлено, что в этих стеклах наблюдается два типа спектров Cu^{2+} — (I) и (II), связываемых со структурными группами $[\text{BO}_3]$ и $[\text{BO}_4]$ соответственно. Эффект «борной аномалии» выражался как довольно резкий переход от спектра I к спектру II в интервале концентраций Cs_2O от 12 до 28 мол. %. Из рис. 4 следует, что введение P_2O_5 не меняет характера зависимости спектров Cu^{2+} от содержания Cs_2O : 1) также наблюдается 2 типа центров (I γ и II γ), характеризующихся своим набором констант спин-гамильтониана (табл. 1); 2) сохраняется проявление эффекта «борной аномалии» как переход от спектра I γ к спектру II γ , хотя область этого проявления сдвигается в сторону более высоких концентраций Cs_2O . Из рис. 4 видно, что центр II γ начинает развиваться при тем больших концентрациях Cs_2O , чем выше содержание P_2O_5 . Этот результат согласуется с данными по я.м.р. (4), установившими, что в системе $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ в области с высоким содержанием B_2O_3 количество групп $[\text{BO}_4]$ падает с концентрацией P_2O_5 при постоянном соотношении $[\text{N}_2\text{O}] / [\text{B}_2\text{O}_3]$.

Таким образом, строение стекол в области IV определяется сочетанием структурных единиц $[\text{BO}_3]$ и $[\text{BO}_4]$, характерным для двойных щелочноборатных стекол; по каркасу стекла, по-видимому, равномерно распределяются структурные единицы $[\text{PO}_4]\text{Cs}^+$, вызывающие небольшое смещение

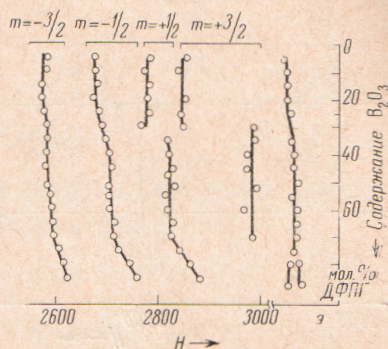


Рис. 3. Положение максимумов линии поглощения э.п.р. Cu^{2+} во внешнем магнитном поле для стекол с 15 мол. % Cs_2O в зависимости от концентрации B_2O_3

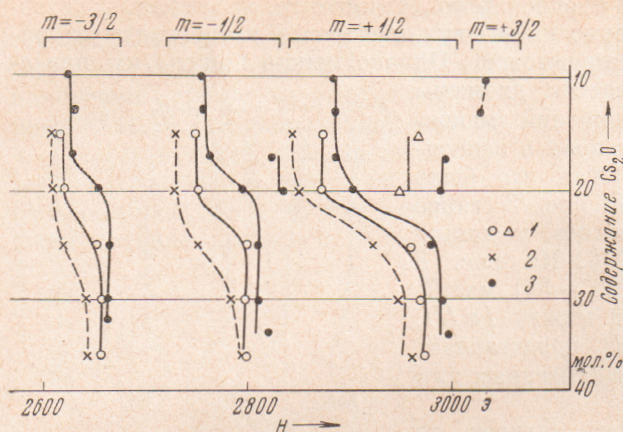


Рис. 4. Положение максимумов линий поглощения э.п.р. Cu^{2+} в магнитном поле (проявление эффекта «борной аномалии»). 1 — 5 мол. % P_2O_5 ; 2 — 10 мол. % P_2O_5 ; 3 — система $\text{Cs}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$

линий э.п.р. Cu^{2+} в сторону слабых магнитных полей и соответствующее изменение параметров спектров Iу и Iу по сравнению со спектрами I и II двойных цезийборатных стекол.

К области V принадлежат стекла крайне неустойчивые в гидратационном и химическом отношении. Спектры э.п.р. Cu^{2+} в этой области имеют сложный вид и представляют собой суперпозицию двух или более спектров (рис. 2, V). Как и в соответствующей области системы A,

параметры этих спектров не зависят от соотношения x, y, z , что свидетельствует о стабильном окружении парамагнитных центров, которое может возникать только при расслоении стекла.

Сравнение параметров спектров, наблюдаемых в области V (табл. 1), с параметрами соответствующих спектров, наблюдаемых примерно в той же области составов системы A, позволяет утверждать, что за их появление ответственны фосфаты цезия. В спектрах некоторых стекол области V, граничащих с областью IV, наблюдаются линии, характерные для цезийборатных стекол. Это подтверждает высказанное предположение, что $[\text{PO}_4]$ принимают ионы Cs^+ , уменьшая содержание группы $[\text{BO}_4]\text{Cs}^+$ и вызывая развитие и выделение цезийфосфатных фаз в цезийборатной матрице. Аналогичный процесс происходит в переходной области между III и V (содержание Cs_2O 25—35 мол. %), когда цезийфосфатные фазы начинают развиваться в борофосфатной матрице.

В целом на основании наших данных структурные превращения в стеклах системы $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Cs}_2\text{O}$ можно представить следующим образом: в областях, примыкающих к бинарным цезийфосфатным и цезийборатным стеклам, структура тройных стекол идентична соответствующим двойным; введение малого количества B_2O_3 в цезийфосфатную матрицу приводит к развитию в ней структурных элементов $[\text{PBO}_4]$, которые равномерно распределяются по каркасу стекла, а затем с ростом B_2O_3 коагулируются, и приводит сначала к образованию борофосфатных включений в рамках микронеоднородного стекла, а затем к доминирующей роли структурных элементов $[\text{PBO}_4]$ в каркасе стекла; добавление малого количества P_2O_5 к двойным цезийборатным стеклам в области низкого содержания Cs_2O (до 15 мол. %) также приводит к постепенному развитию структурных элементов $[\text{PBO}_4]$, тогда как в области больших концентраций Cs_2O (от 15 до 40 мол. % Cs_2O) — к возникновению сначала группы $[\text{PO}_4]\text{Cs}^+$, а затем к развитию в боратной матрице фосфатов цезия.

Стекла с высоким содержанием Cs_2O (> 45 мол. %) расслаиваются с выделением различных фосфатов цезия.

Научно-исследовательский институт ядерной физики
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
26 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Д. Богомолова, В. А. Жачкин и др., ДАН, 195, № 3 (1970). ² Л. Д. Богомолова, В. А. Жачкин и др., ФТТ, 12, № 11, 3370 (1970). ³ Л. Д. Богомолова, В. А. Жачкин и др., ДАН, 198, № 4 (1971). ⁴ Р. Веекенкамп, G. E. G. Hardeman, Verres et réfractaires, 20, № 6, 419 (1966).