

Кубок Ликурга и явление дихроизма в стеклах

А.А. Дроздов, М.Н. Андреев



Москва 2018

Оглавление

Введение

1. Физико-химические характеристики стекла
2. Трехкомпонентная система $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-CaO}$
3. Фазовое разделение в двух - и трехкомпонентных системах
4. Окраска стекол
5. Явление дихроизма. Кубок Ликурга
6. Список используемой литературы

Введение

Данное пособие адресовано тем школьникам и студентам младших курсов, которые интересуются проблемами дихроизма в стеклах. Немногие знают, что введением микродобавок в тройную систему $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (сокращенно - NCS) в области составов, близких к оконному стеклу, можно создавать материалы с различной окраской в отраженном и проходящем свете. Исторически первым и на сегодняшний день единственным примером материалов с данными свойствами служит группа позднеимских стекол, предположительно происходящих из одной мастерской, локализованной в Александрии или в Риме. Самым известным предметом, выполненным из данного стекла, является кубок Ликурга (Lycurgus cup), хранящийся в Британском музее.

Древние стекла представляют собой сложные многокомпонентные системы, в которых не все микропримеси являются функциональными, то есть не обуславливают их практически значимые свойства. Так, стекло кубка Ликурга может быть полностью воспроизведено с использованием шихты, содержащей помимо трех основных (для NCS системы) более десятка микрокомпонентов.

В настоящее время эффект дихроизма, то есть различие окраски стекла в проходящем и отраженном свете, в технике достигают путем модифицирования поверхности. В то же время в стекле кубка Ликурга эффект дихроизма проявляется в объеме образца. Такие стекла не так чувствительны к повреждению поверхности, как традиционно используемые, и более просты в изготовлении. Важной задачей является создание новых силикатных стекол с эффектом дихроизма на базе изучения исторических составов.

1. Физико-химические основы характеристики стекла

Стеклом называют аморфное твердое тело, в котором отсутствует дальний порядок и периодичность в расположении атомов. 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. Охлаждение расплава – не единственный метод синтеза стекол хотя и самый распространенный. Стекла можно получать конденсацией паров, золь-гель методом и при облучении кристаллических веществ нейтронами.

Структурно отсутствие в стекле дальнего порядка обусловлено присутствием 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_2 , B_2O_3 , P_2O_5), называют стеклообразователем. Все стекла, применяемые человечеством на протяжении большей части своей истории, были силикатными.

Итак, стекло – это аморфное твердое тело, не обладающее упорядоченной, периодической атомной структурой и характеризующееся температурным интервалом перехода в стеклообразное состояние. Иными словами, любое вещество, характеризующееся температурным интервалом перехода в стеклообразное состояние, является стеклом.

Что это такое – температурный интервал перехода в стеклообразное состояние? Традиционно изучение этого вопроса связано с обсуждениями диаграммы зависимости энтальпии или объема от температуры, как показано на рис. 1.1. Поскольку энтальпия и объем изменяются одинаково, то выбор

ординаты является до некоторой степени произвольным. В обоих случаях следует представить небольшой объем жидкости при температуре, превышающей температуру плавления данного вещества. По мере охлаждения расплава его атомная структура постепенно меняется, причем она характеристична для данной температуры расплава. Охлаждение до температуры ниже температуры плавления кристаллов обычно приводит к тому, что вещество переходит в кристаллическое состояние с образованием кристаллической структуры из периодически расположенных атомов. Если это происходит, энтальпия резко уменьшается до величины, соответствующей кристаллическому состоянию. Если жидкость можно охладить ниже температуры плавления без кристаллизации, получится переохлажденная жидкость. При уменьшении температуры структура жидкости перестраивается, но резкого уменьшения температуры не происходит. По мере охлаждения жидкости её вязкость возрастает, в конце концов она станет настолько велика, что за время эксперимента атомы не смогут перестроиться до равновесного расположения. Структура начинает «запаздывать» по сравнению с равновесной. Значения энтальпии начинают отклоняться от равновесной линии, образуя кривую с постепенно уменьшающимся углом наклона. В конечном итоге энтальпия станет определяться теплоемкостью замороженной жидкости, т. е. вязкость жидкости станет настолько значительной, что её структура будет жестко фиксированной и в дальнейшем уже не будет зависеть от температуры. Температурный интервал между пределами, один из которых соответствует энтальпии равновесной жидкости, а другой – энтальпии вещества в замороженном состоянии, называется областью перехода в стеклообразное состояние. Замороженная жидкость и представляет собой стекло.

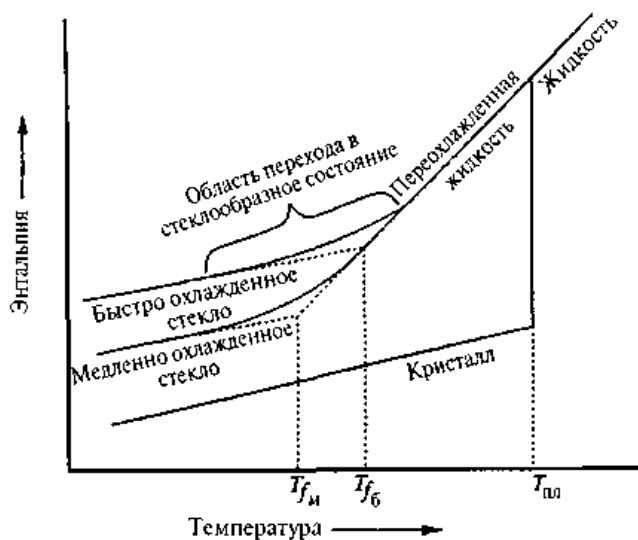


Рис. 1.1. Влияние температур на энthalпию стеклообразующего расплава

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.

2. Трехкомпонентная система $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CaO}$

На рис. 2.1. представлена диаграмма состояния исследованной части трехкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (в дальнейшем – NCS) по Г. Морею и Н. Боуэну, которая в высокощелочной области ограничена соединением $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, а в высокоизвестковой – $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. В рассматриваемой части системы NCS существует 10 химических соединений: три полиморфные модификации кварца, две полиморфные модификации силиката кальция (псевдоволластонит $\langle -\text{CaO} \oplus \text{SiO}_2$ (PWo), переходящий при 1125°C в волластонит (Wo) $\text{R}-\text{CaO} \oplus \text{SiO}_2$), два силиката натрия Na_2SiO_3 и $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, а также тройные фазы.

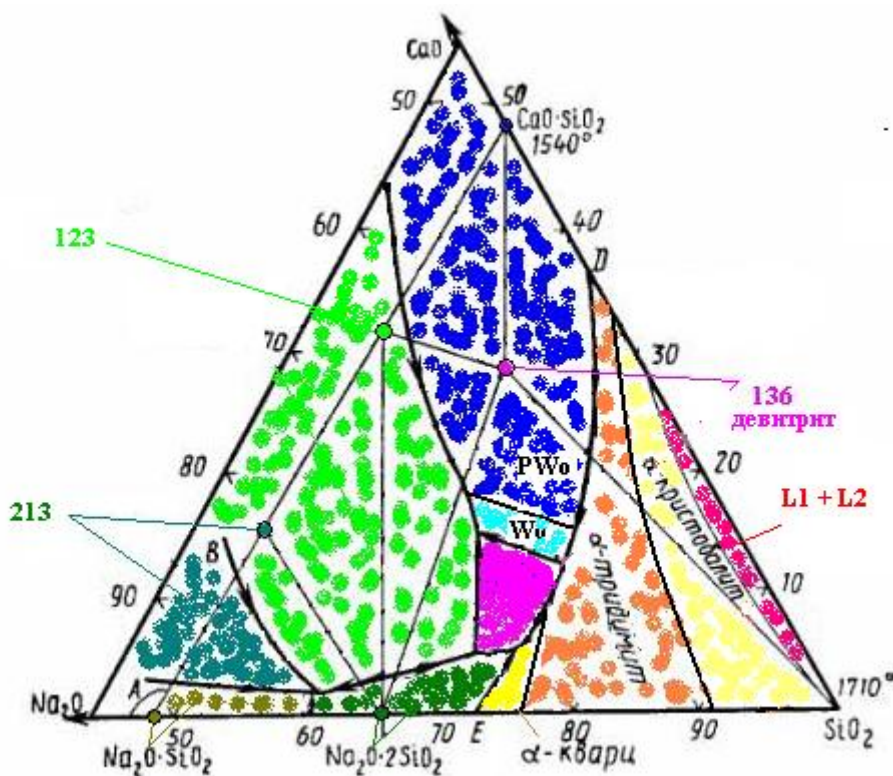


Рис. 2.1. Фазовая диаграмма NCS системы в области составов, богатых кремнеземом

$\text{Na}_2\text{O} \oplus 3\text{CaO} \oplus 6\text{SiO}_2$ (девитрит, сокращенно 136), $\text{Na}_2\text{O} \oplus 2\text{CaO} \oplus 3\text{SiO}_2$ (сокращенно 123), $2\text{Na}_2\text{O} \oplus \text{CaO} \oplus 3\text{SiO}_2$ (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. 2.2. Из него следует, что при достижении равновесия в оконных стеклах происходит выделение девитрита (Dvtr, 136), воластонита (Wo) и псевдоволластонита (PWo). Девитрит при расстекловывании часто выделяется в виде сферолитов или в виде игольчатых кристаллов. Точка его состава на диаграмме лежит вне поля его кристаллизации. Это признак инконгруэнтного плавления. При 1060°C он плавится с разложением, с выделением псевдоволластонита ($\text{CaO} \oplus \text{SiO}_2$ (PWo)), в поле кристаллизации которого попадает точка состава

девитрита. Кристаллизация этих стекол, попадающих в фазовый треугольник $\text{Na}_2\text{O} \oplus 2\text{SiO}_2 - 136 - \text{SiO}_2$, заканчивается в эвтектической точке состава 21,3% Na_2O , 5,2% CaO , 73,5% SiO_2 с температурой плавления 725°C – самой низкой в этой системе (рис. 2.3). В ней в равновесии находятся кремнезем, девитрит, $\text{Na}_2\text{O} \oplus 2\text{SiO}_2$ и расплав. При расстекловывании составов,

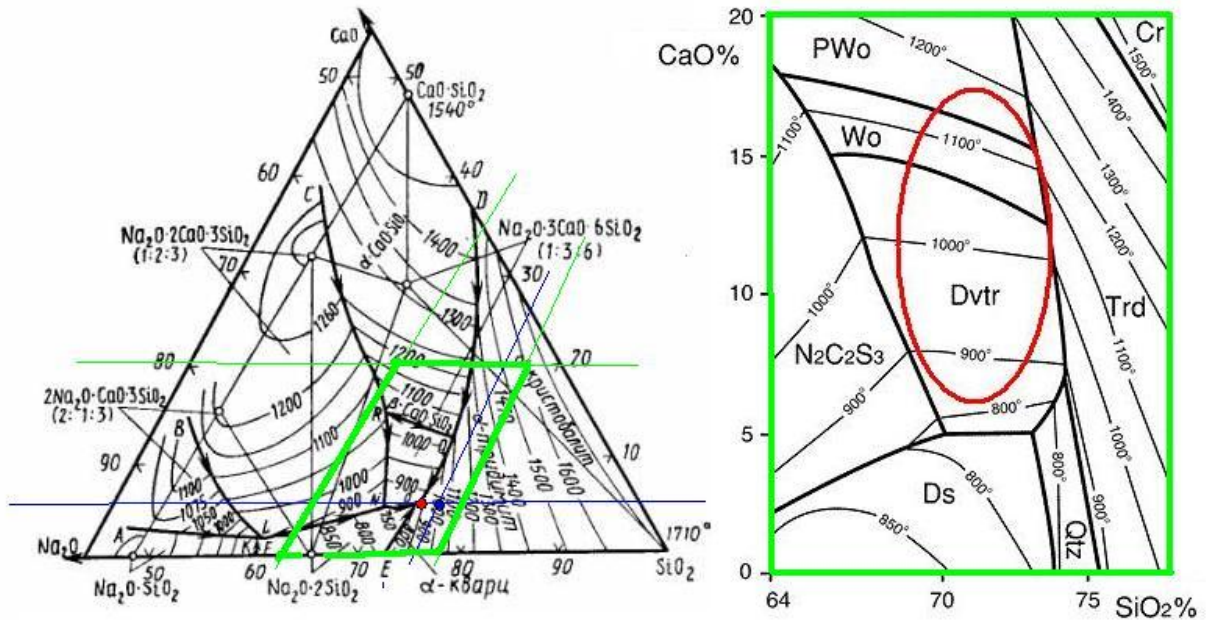


Рис. 2.2. Фрагмент NCS диаграммы с выделенной областью промышленных стекол (показана красным). Красная точка на диаграмме – состав кубка Ликурга

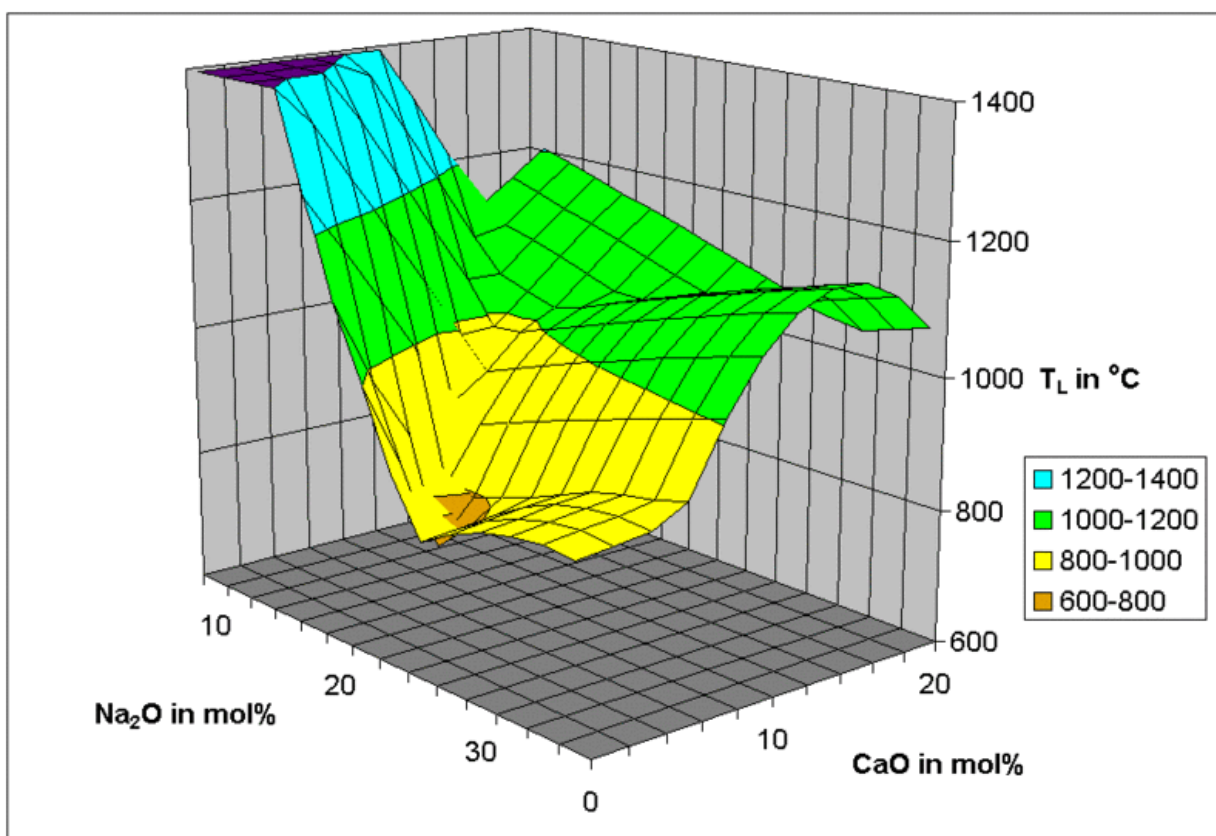


Рис. 2.3. Поверхность ликвидуса в NCS системе

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 – $\text{Na}_2\text{O} \oplus 2\text{SiO}_2$. 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_2). 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.

3. 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.

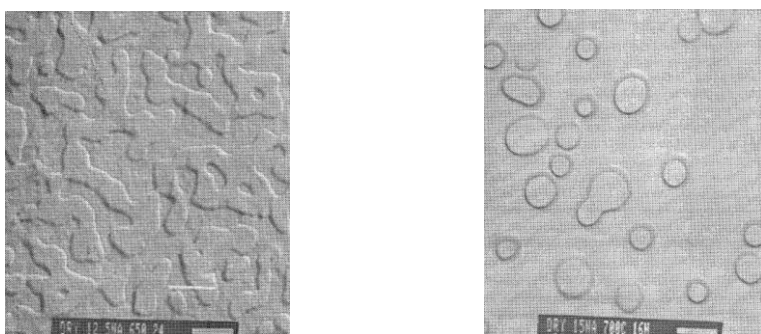


Рис. 3.1. Микрофотографии стекол с ликвацией по механизму спиnodального распада (слева) и роста зародышей (справа)

Существует два механизма, по которым может осуществляться фазовое разделение (ликвация). 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 (рис. 3.1). Различают гомогенное и гетерогенное зародышеобразование. При гомогенном зародышеобразовании движущей силой образования новой фазы выступает пересыщение расплава. Пересыщенный раствор характеризуется повышенной свободной энергией, которая уменьшается при выделении новой фазы. Другим механизмом образования новой фазы является «спиnodальный распад» (рис.3.1). Он

реализуется в отсутствие 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, вторая фаза представляет собой совокупность изолированных сферических частиц 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 также распределится случайным образом. Отдельные сферы могут сливаться, однако объединение сфер, относящихся к меньшей по объему фазе, происходит достаточно редко.

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.

О способности стекол к ликвации можно судить по строению линии ликвидуса на фазовой диаграмме системы. В случае стабильной 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.

Так, в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ метастабильная ликвация происходит при мольном содержании Na_2O 5-15 %мольн. и температуре до 850°C (рис. 3.2, синяя линия). Также известно, что в присутствии оксида железа(III) эта метастабильная область меняется (рис. 2, красная линия).

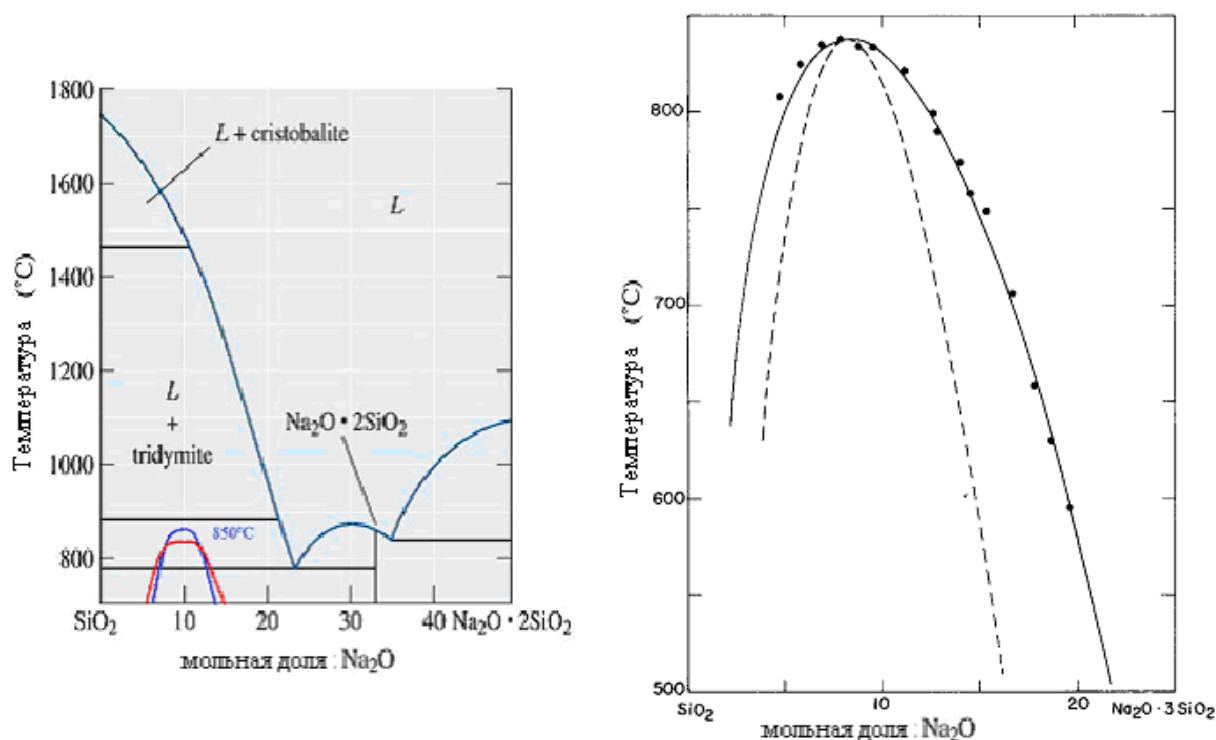


Рис. 3.2. Фазовая диаграмма системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ в стабильной и метастабильной области

Фазовое разделение в системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ наблюдается в составах, богатых кремнеземом вплоть до 40 % мольн. CaO . В равновесных условиях область существования двух жидкостей ограничена куполом с максимальной температурой выше 2000°C и температуре до 1895°C (рис. 3.3, пунктирная линия)

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. Внутри купола ликвации наблюдается макрорасслоение по механизму спинодального распада. Важно 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 кремнеземом, легко возникает каркас из кремнекислородных тетраэдров, образующих единую пространственную сетку.

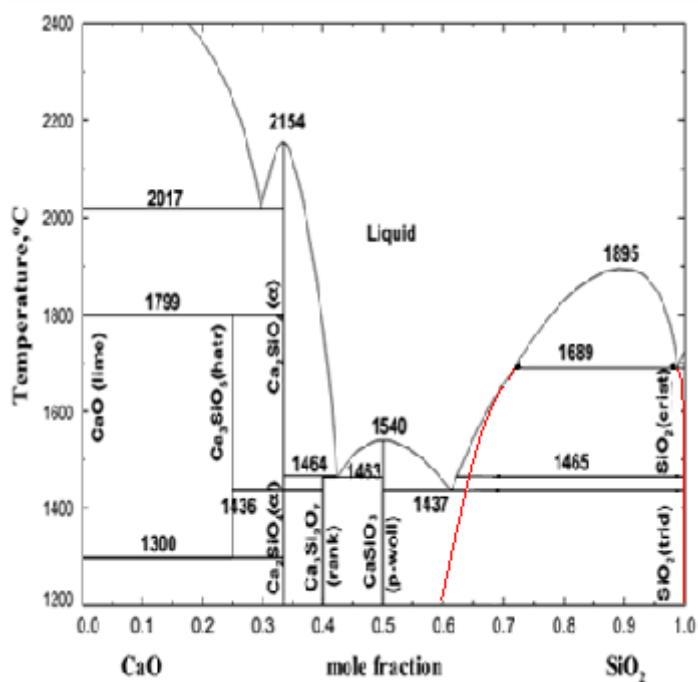


Рис. 3.3. Фазовая диаграмма системы CaO-SiO₂

В NCS системе стабильная ликвация наблюдается в узкой области составов вблизи линии CaO-SiO₂. Метастабильная область ликвации значительно шире – она охватывает часть треугольника составов в области, примыкающей к SiO₂ (рис. 3.4).

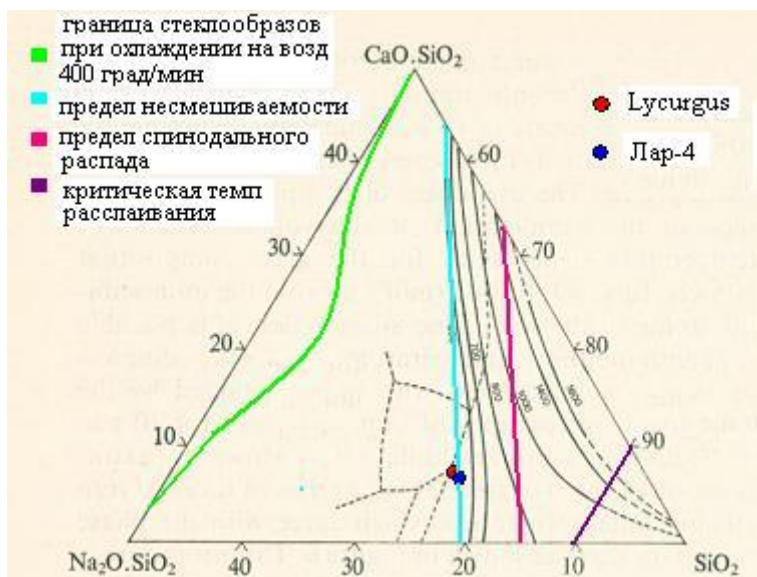


Рис. 3.4. Границы ликвации на треугольнике составов (пунктиром показана фазовая диаграмма)

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_2O . Учеными показано, что вершина купола ликвации всегда отвечает составу, содержащему 90% мол SiO_2 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_2 , представляют собой квазибинарные разрезы, причем температура T_m обратно зависит от состава при постоянном содержании SiO_2 в стекле (рис. 3.5a). Это предполагает квадратичную зависимость состава от температуры:

$$(x_m - x)^2 < T - T_m$$

Именно в этом случае максимальная температура фазового разделения для серии таких составов T_{\max} пропорциональна производной:

$T_{\max} \propto ((x_m - x)^2)' = -2x_m + 2x$, то есть T_{\max} линейно зависит от x_m .

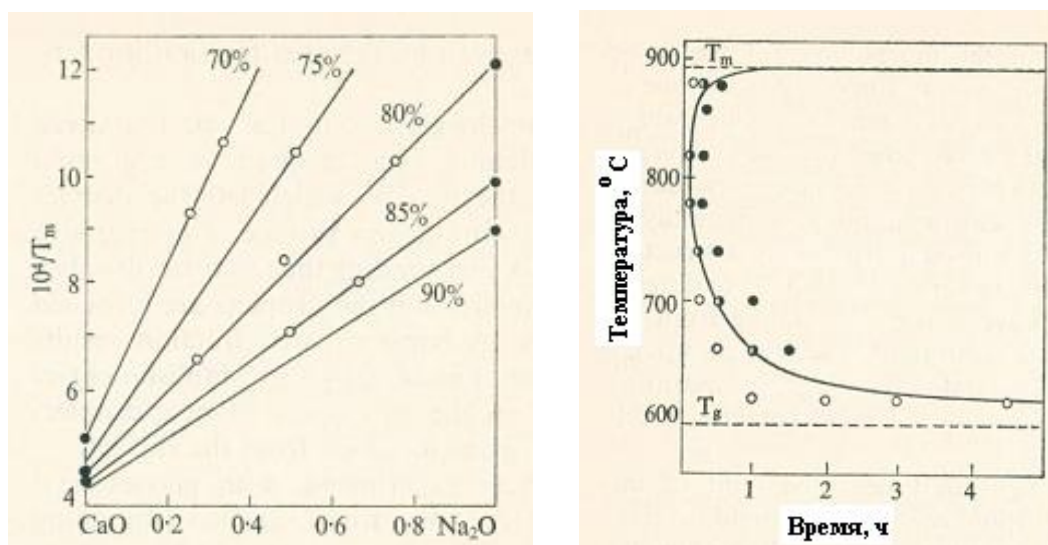


Рис. 3.5. (а) Зависимость температуры T_m от состава для стекол с различным мольным содержанием SiO_2 , (б) Зависимость времени начала фазового разделения от температуры для стекла N10C10S80

В области составов, наиболее богатых SiO_2 , ликвация происходит через спинодальный распад. При этом исходный метастабильный твердый раствор при небольшой флуктуации состава распадается на две жидкости. В области, более обедненной кремнеземом, расслаивание происходит через образование зародышей. Движущей силой ликвации в обоих случаях является стремление системы выделить наиболее устойчивую фазу (SiO_2). Поэтому для фазового разделения в области вблизи чистого SiO_2 на NCS системе, не требуется преодолевать энергетический барьер. В области с меньшим содержанием SiO_2 любые флуктуации состава приводят к повышению свободной энергии. Энергетический барьер удается преодолеть через образование зародышей новой фазы, которые при достижении критического размера приобретают отрицательную свободную энергию образования. В данной области стекло представляет собой непрерывную фазу, в которой распределены капли второй фазы.

Кинетическая зависимость скорости фазового разделения для состава N10C10S80 от температуры и времени вторичной термообработки представлена на рис. 3.5б. 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.

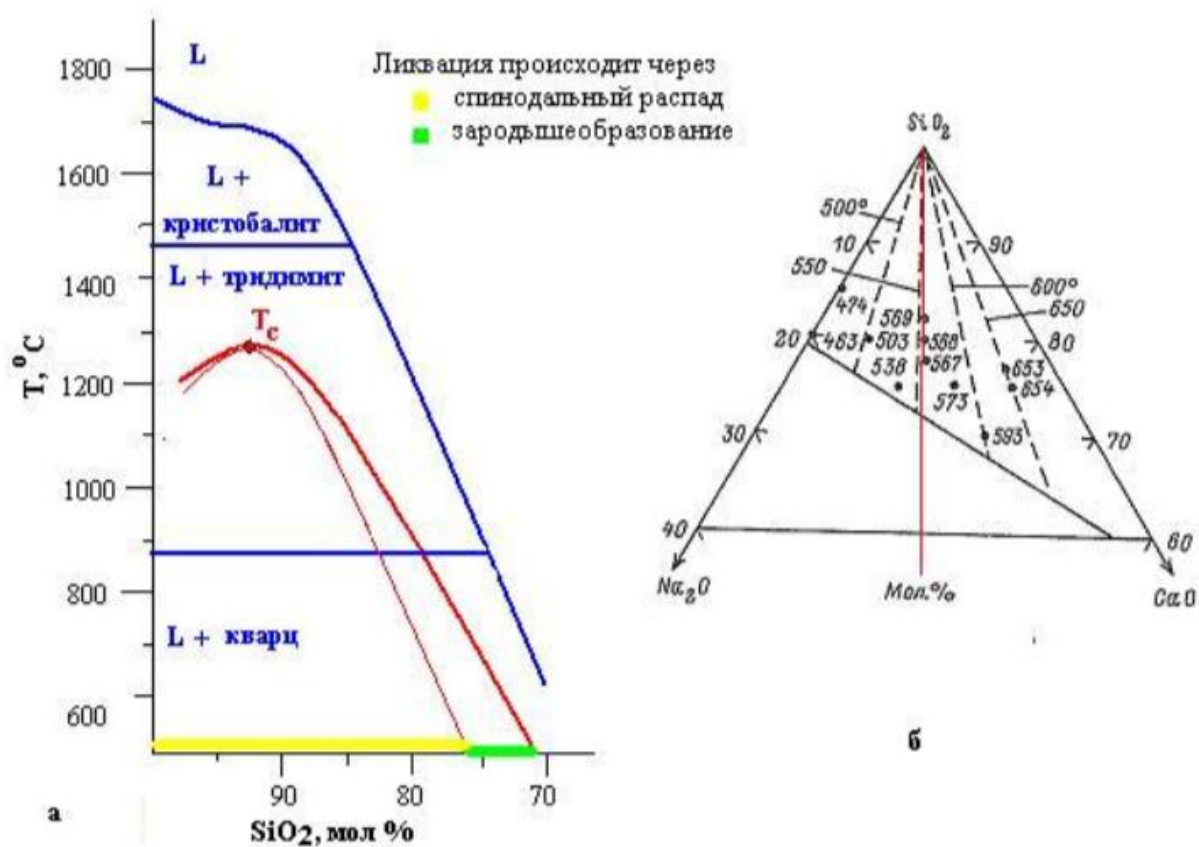


Рис. 3.6. Квазибинарный разрез системы $\text{SiO}_2 - 1\text{Na}_2\text{O} + 1\text{CaO}$ (а) и направление конод в метастабильной области несмешиваемости (б). Цифры у точек – T_g стекл, сплошная линия – граница области несмешиваемости

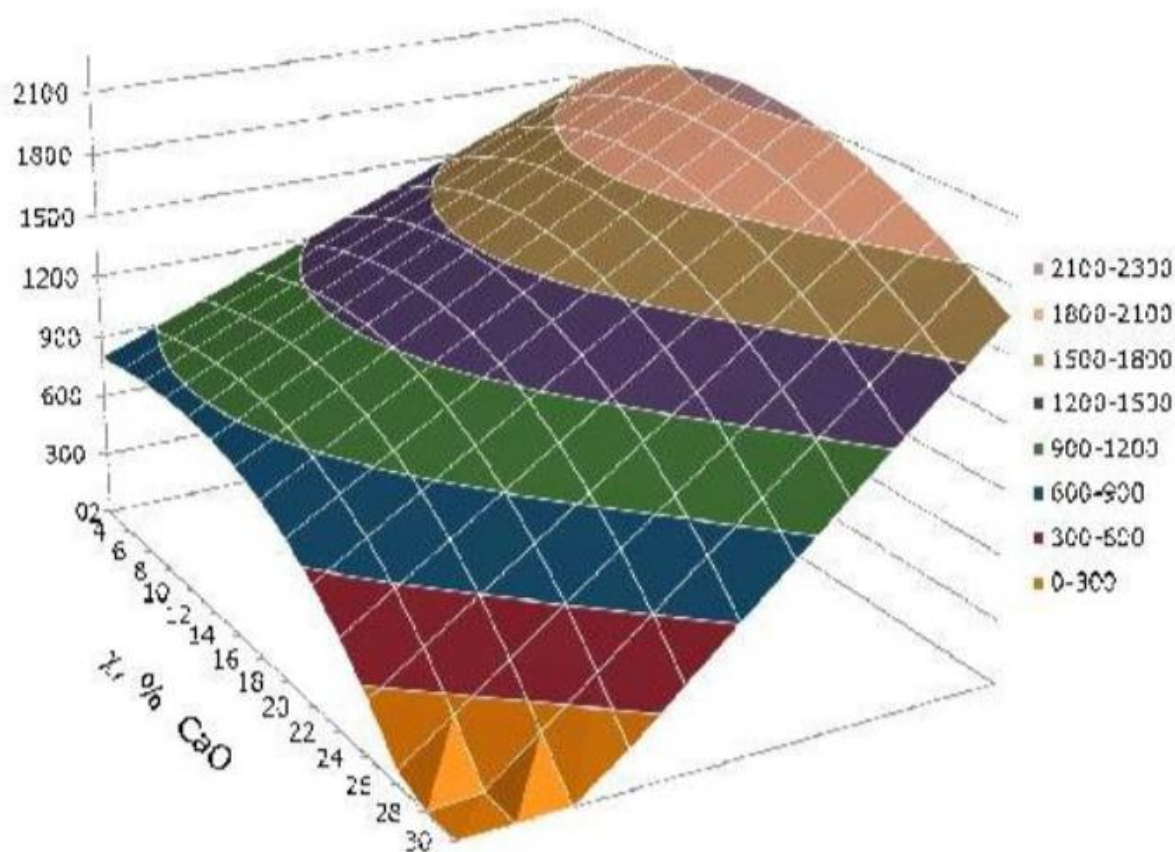


Рис. 3.7. Область фазового разделения в NCS системе

Проведенное М.А. Порай-Кошицем исследование влияния тепловой выдержки на структуру двухфазного стекла N14S18 в интервале температур 550 - 800°C показало, что с ростом времени термообработки светорассеяние стекла, определяемое по его мутности, увеличивается. Это связано с увеличением размеров капель второй фазы, что видно на микрофотографиях. Капли новой фазы представляют собой сферы с радиусом от 11,5 нм при 570°C до 73 нм при 720°C. При температурах, близких к T_m , наряду с крупными каплями появляются мелкие капельки радиусом менее 10 нм, причем они сохраняются 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.

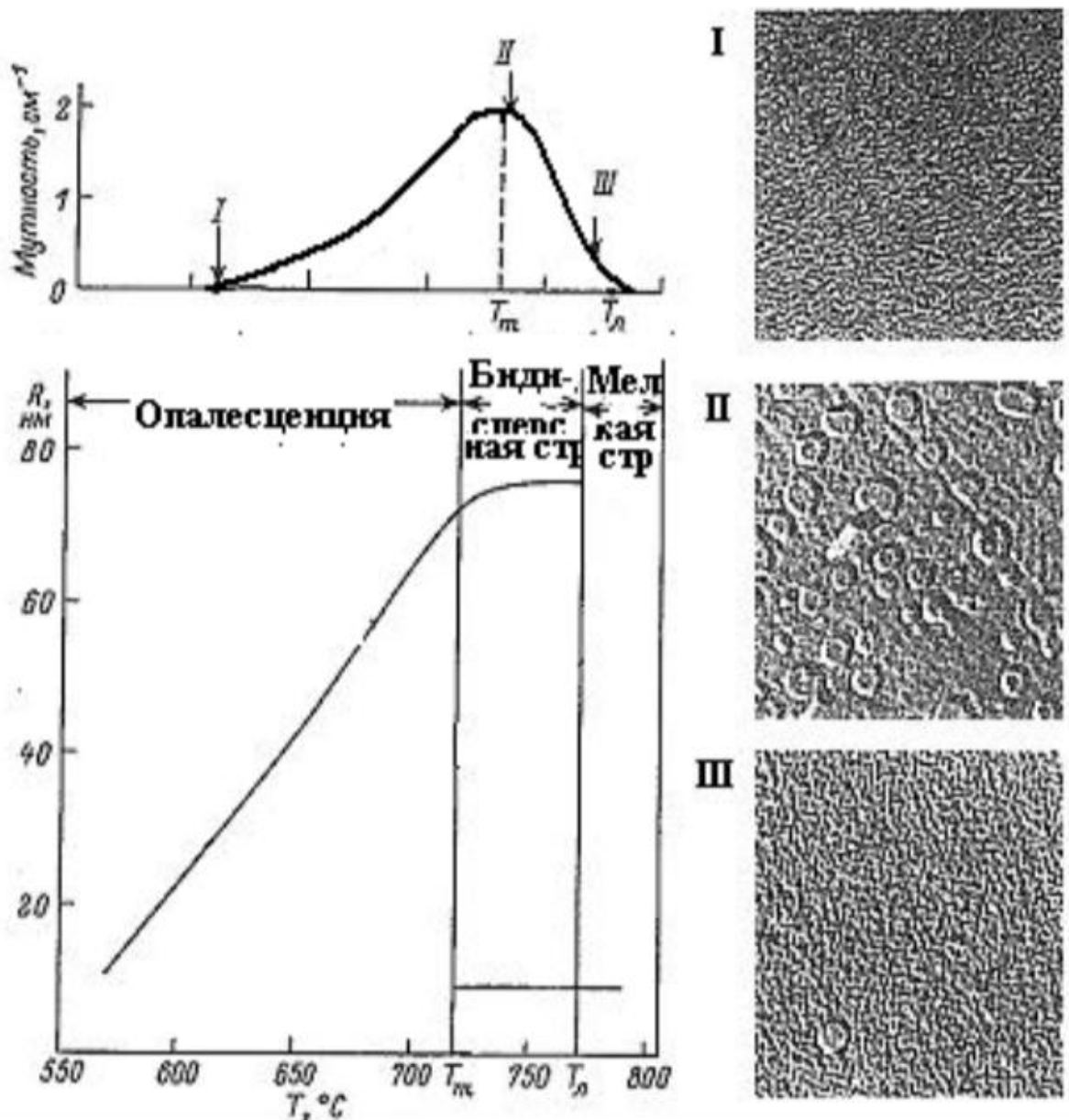


Рис. 3.8. Изменение радиуса включений второй фазы в процессе вторичной термообработки

4. Окраска стекол

Окраска силикатных стекол может быть следствием различных причин. На ее возникновение влияют попавшие в стеклофазу ионы переходных металлов или образовавшиеся в ней наночастицы металлов, полупроводников. Окраска может быть обусловлена дефектами, а также являться следствием ликвации. Вещества, специально вводимые в стекла для придания им окраски, называют красителями. Различают ионные и коллоидные красители.

Ионными красителями выступают ионы d- и f-металлов. Причиной окрашивания стекла ионными красителями могут быть d-d или f-f переходы, перенос заряда с аниона на катион ($\text{Fe}^{3+}-\text{S}^{2-}$) или интервалентный перенос заряда между двумя катионами (например, $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$).

Коллоидное окрашивание стекол вызвано наночастицами металлов и полупроводников. Коллоидные красители могут поглощать и рассеивать свет. Если размер частиц >500 нм, то преобладает рассеяние, это приводит к потере прозрачности – глушению.

Природа не предусмотрела ионных красителей, придающих стеклу красный цвет. Окраска желтых, оранжевых и красных стекол различных оттенков обусловлена присутствием в них наночастиц. Красный цвет стекла «золотой рубин» обусловлен наночастицами золота. Окраска вызвана поглощением света длиной волны 530 – 540 нм металлическими наночастицами (рис.5.1). Наночастицы серебра в стеклах обычно поглощают при 400 – 410 нм, что обуславливает их желтую окраску.

Поверхностный плазмонный резонанс (SPR) – это когерентное возбуждение всех свободных электронов в пределах зоны проводимости. Свет, падая на частицу, создает электрическое поле, индуцирующее поляризацию свободных электронов, создавая поверхностные электромагнитные волны - плазмоны. При этом возникает ток, стремящийся восстановить электронейтральность. Из-за инертности носители "проскакивают" положение равновесия, что и приводит к коллективным колебаниям. Для частиц в несколько нм ($d \ll \lambda$ видимого света) возбуждение SPR происходит с помощью видимого света. Для возбуждения объемного PR требуется гораздо большее $E = 6 - 9$ эВ. Плазмонная частота зависит от формы и размера наночастицы. Так, для сферических наночастиц золота в силикатных стеклах в зависимости от размера окраска меняется от розовой до пурпурной (Табл. 4.1).

Таблица 4.1.

Окраска силикатных стекол сферическими наночастицами разного диаметра

Диаметр, нм	< 5	5 - 10	10 - 20	20 –50	> 70
L, нм	-	510	510-520	520 - 550	550 - 650
окраска	нет окраски	розовая	красно-фиолетовая	пурпурная	бурая, глушенная

Наночастицы серебра в стеклах поглощают в областях более высоких энергий. Плазмонная частота в большинстве случаев лежит в области 410 нм (рис. 4.1.), стекло имеет стеклу желтую окраску.

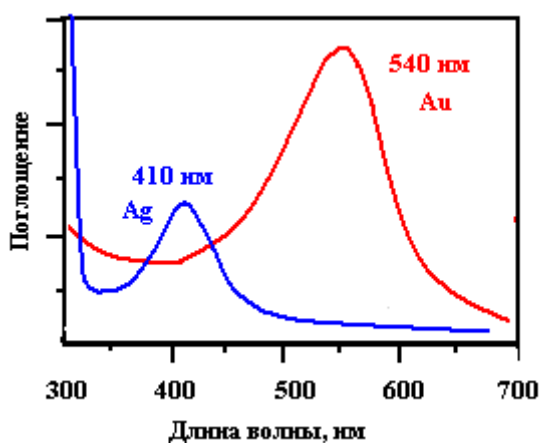
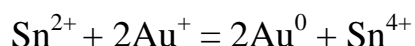


Рис. 4.1. Спектры поглощения силикатных стекол с наночастицами благородных металлов

Наночастицы золота и серебра характеризуются высокими коэффициентами экстинкции, поэтому для окрашивания стекол соединения этих элементов вводят в небольших количествах (0,05%). В процессе варки золото и серебро остаются в стеклофазе в виде ионов M^+ , стабилизированных силикатной матрицей. Такие стекла бесцветны или слабо окрашены. Возникновение окраски происходит в результате вторичной термообработки при температурах ниже T_g . Такую операцию в технологии называют наведением окраски, или наводкой. В процессе наводки происходит восстановление ионов M^+ до свободных атомов, а также процессы нуклеации

и роста наночастиц. Движущей силой нуклеации и роста является диффузия, скорость которой для ионов однозарядных металлов становится заметной начиная с 400°C. Агломерируя, отдельные атомы М начинают образовывать ядра зародышей, затем вырастая до коллоидных частиц. Само же восстановление происходит в результате окислительно-восстановительной реакции с участием других компонентов стекла или газов, находящихся в атмосфере печи. Важную роль в процессах промышленной варки рубиновых стекол играет SnO₂. Методом Мессбауэровской спектроскопии на ядрах ¹¹⁹Sn показано, что в процессе варки часть атомов олова восстанавливается и стабилизируется в стеклофазе в виде ионов Sn²⁺. Часть олова при этом восстанавливается до металла, причем некоторые атомы олова входят в состав наночастицы. При понижении температуры сдвиг равновесия происходит в сторону восстановления золота и окисления олова:



Наведение окраски стекла «золотой рубин» происходит самопроизвольно при повторном нагреве бесцветного стекла до соответствующей температуры. Серебряные составы восстанавливаются гораздо сложнее. При уменьшении количества серебра в стекле окраска практически не заметна, а при увеличении стекло приобретает темно-коричневый цвет. Наводку стеклов, содержащих серебро, технологи предлагают проводить максимально долго при низкой температуре.

Серебро вводят в современные фото- и термохромные составы. В них процессы нуклеации активируются возникновением в стеклофазе пары электрон-дырка. С этой целью используют соединения церия, который поглощает дырку при помощи концевго атома кислорода:



Для протекания этого процесса требуется энергия выше 4,5 эВ. Подобные центры могут возникать в стекле и в результате воздействия температуры.

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_2 (рис. 4.2). Интересно, что в спектре поглощения стекол отсутствует плазмон в области 400 нм, зато наблюдается интенсивная широкая полоса с максимумом при 280 нм, которую авторы связывают с образованием наночастиц Ag_2Se диаметром 4,5 нм.

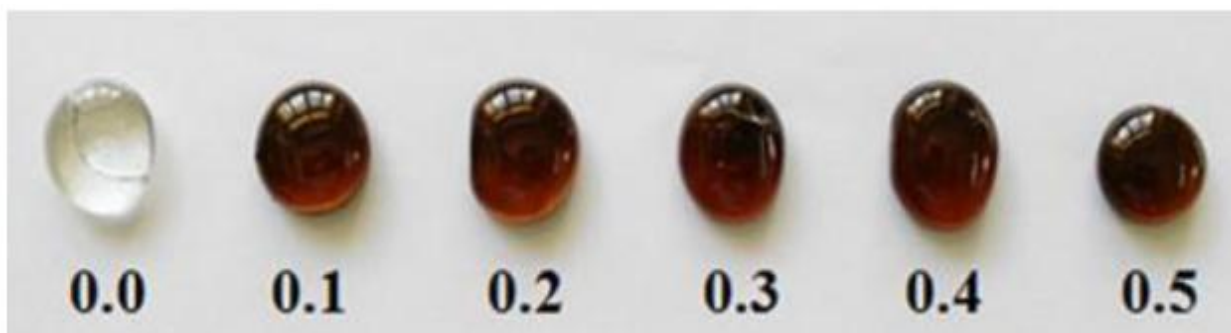


Рис. 4.2. Образцы стекол $(63,97 - x)\text{SiO}_2-10\text{CaO}-10\text{K}_2\text{O}-15\text{Na}_2\text{O}-0,5\text{Sb}_2\text{O}_3-0,5\text{SnO}_2-0,03\text{Ag}-x\text{SeO}_2$ (x приведены на рисунке)

В свинцовых силикатных стеклах, допированных мышьяком, сурьмой, церием и оловом, удастся добиться красной окраски, вызванной наночастицами серебра.

Для синтеза наночастиц серебра в стеклах в лаборатории обычно прибегают к радиационной активации. Исследованное авторами фотохромное стекло без облучения при термообработке в течение 10 ч при 450°C не приобретает окраски. Предварительное одно-, двух- и трехкратное облучение энергией 1000 Дж приводит к появлению полосы плазмона, максимум которой не зависит от общего времени облучения, а интенсивность примерно прямо пропорциональна ему.

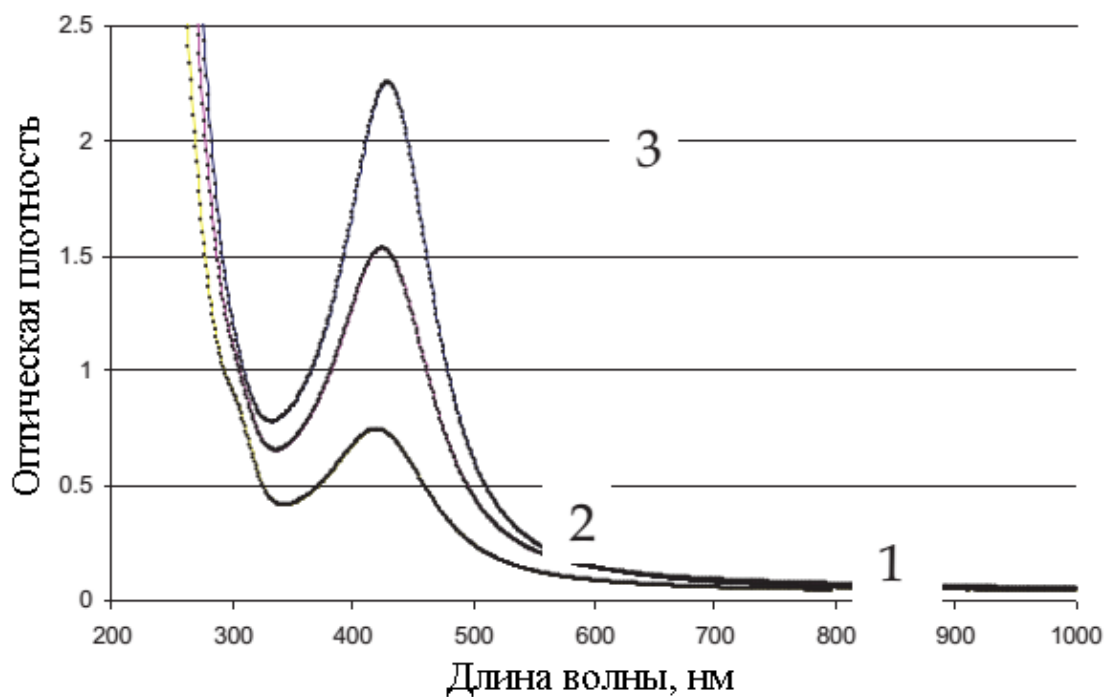


Рис. 4.3 Спектр поглощения фотохромного стекла, содержащего серебро. 1 – после однократного облучения (везде 1000 Дж), 2 – после двукратного облучения, 3 – после трехкратного облучения. Во всех случаях проводилась последующая термообработка при 450°С в течение 10 ч

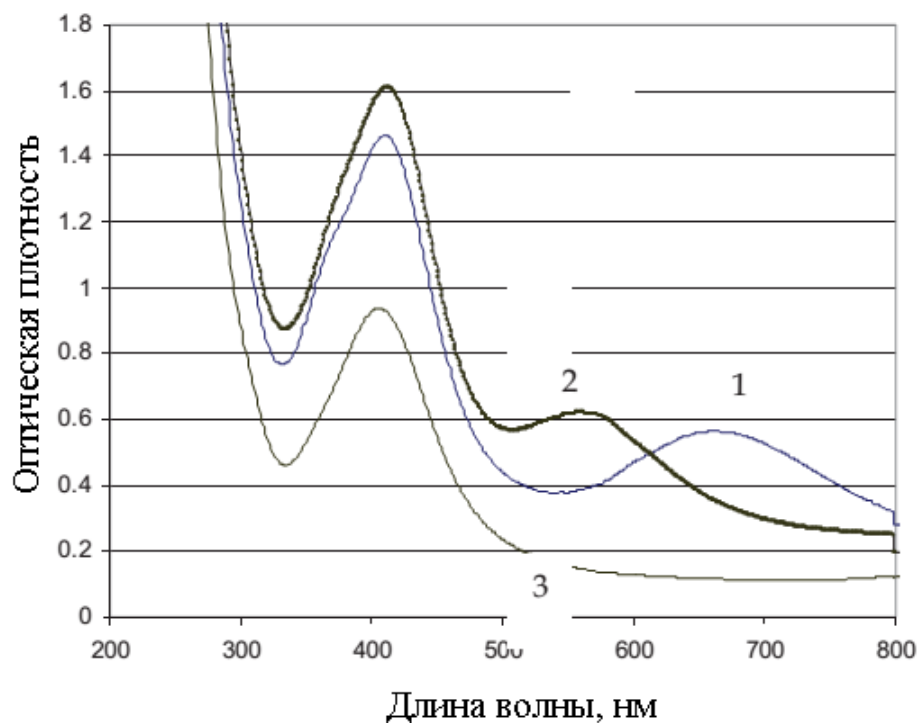


Рис. 4.4. Спектр поглощения фотохромного стекла, содержащего серебро после однократного облучения энергией: 1 – 10 Дж, 2 – 100 Дж, 3 – 200 Дж

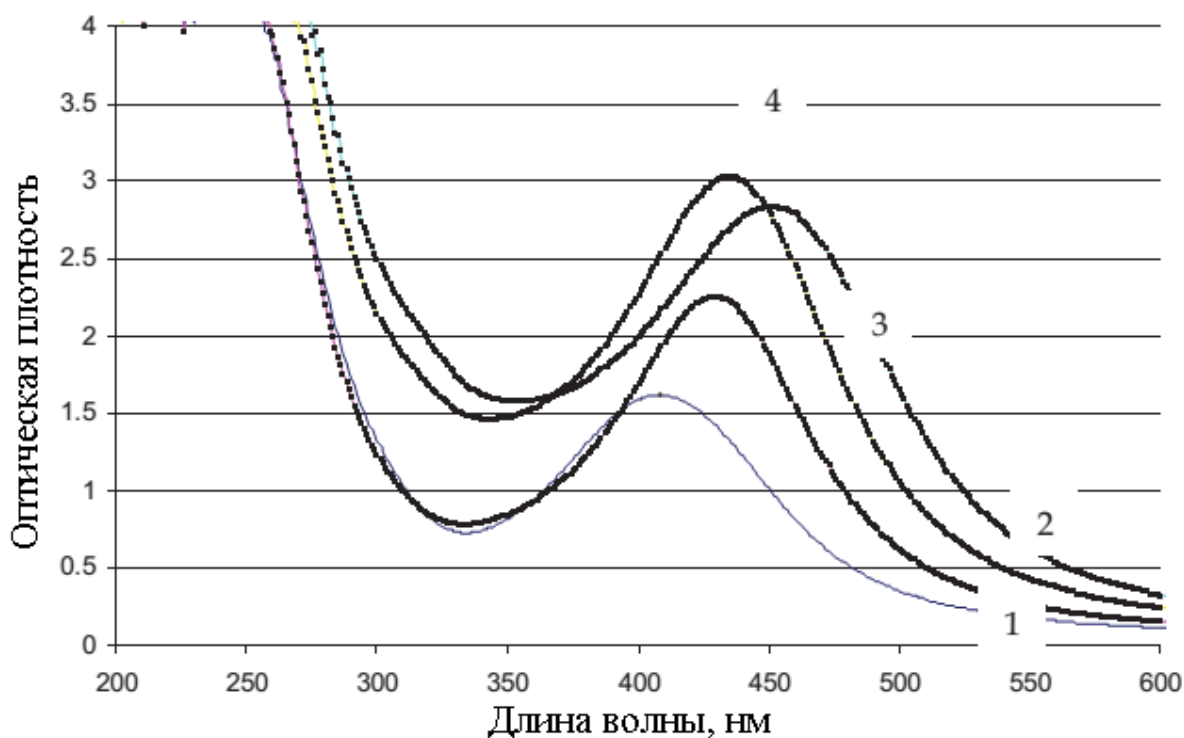


Рис. 4.5. Спектр поглощения фотохромного стекла, содержащего серебро после однократного облучения (1000 Дж) и последующей термообработки в течение 10 ч при температуре 1 - 400°C, 2 - 450°C, 3 - 500°C, 4 - 520°C

Увеличение температуры термообработки приводит к смещению пика плазмонного поглощения вправо вплоть до 450 нм. Интересно, что при температуре выше 500°C плазмон претерпевает обратное смещение.

Форма наночастиц серебра в стеклах может быть отлична от сферической. Исследовавшим это ученым, 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. Так, при энергии 500 Дж, частицы уже представляют собой сферы. Мощным инструментом для изменения формы уже образовавшихся наночастиц служит коротко-импульсное лазерное облучение.

5. Явление дихроизма. 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

$$D = (K_{\parallel} - K_{\infty}) / (K_{\parallel} + K_{\infty}),$$

где \parallel 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.

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, 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 (LC, рис. 5.1) – римская диатрета, отлитая из NCS стекла и тщательно обточенная и отполированная на механическом станке. Ее украшает горельефный фриз, иллюстрирующий сцену гибели Ликурга – мифического царя фракийского племени эдонов. Ликург воспрепятствовал поклонению Дионису и за это был жестоко наказан безумием и смертью, раздавленный извившейся вокруг него виноградной лозой. Кубок экспонируется в Британском музее в Лондоне. Стекло кубка Ликурга давно привлекло внимание исследователей своими необычными свойствами. Оно имеет зеленый цвет в отраженном свете (когда освещается снаружи) и красный в проходящем (когда освещается внутри). Помимо кубка Ликурга известно несколько других фрагментов диатрет, хранящиеся в Метрополитене, Британском музее (рис. 5.2), музее Корнинг, Национальном Археологическом музее в Мадриде, в римском Антикваруме на Forum

Romanum, фрагмент из Duluk Baba Tepesi (рис. 5.3.), а также утраченная часть диатреты, хранившаяся в одном из музеев Ирака.

В 1965 году был проведен спектральный анализ фрагмента кубка Ликурга и определен его химический состав (табл. 5.1). В 1982 году Горняк подтвердил идею, что красная окраска кубка обусловлена поглощением света длиной волны 515 нм. Более подробное исследование незначительного фрагмента ножки кубка, сохранившегося под серебряной монтировкой эпохи классицизма, было проведено в 1990 году сотрудниками Британского музея Дж. Барбером и Фристоуном. Использование ТЕМ 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. Помимо этого, в стекле кубка найдены аморфные каплевидные включения, которые были приписаны второй фосфатной фазе, а также кристаллы хлорида натрия. Дихроизм кубка традиционно объясняют наличием в его составе наночастиц, состоящих из золота и серебра. Действительно, все исследованные 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 внимательный анализ других стекол, содержащих наночастицы, не обнаруживает в них дихроизма.

Таблица 5.1.
Состав стекла кубка Ликурга.

SiO ₂	73.5	Fe ₂ O ₃	1.5	SnO ₂	<0.01
Na ₂ O	13-15	P ₂ O ₅	0.2	B ₂ O ₃	0.1
CaO	6.5	MnO	0.45	TiO ₂	0.07
K ₂ O	0.9	Sb ₂ O ₃	0.3	Ag	0.03
MgO	0.5-0.6	CuO	0.04	Au	0.004
Al ₂ O ₃	2.5	PbO	0.2		



Рис 5.1. Кубок Ликурга в отраженном и проходящем свете, Британский музей. Высота 16,5 см, диаметр 13,2 см



Рис. 5.2. Фрагменты диатрет. Слева – 5,6х6,7 см, Метрополитен музей (коричневая в проходящем свете, оливково-зеленая в отраженном), выщелачивание поверхности, справа - 6,3 см х 14 см, Британский музей

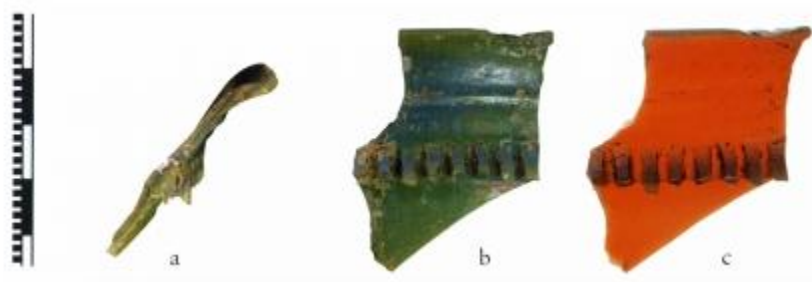


Рис. 5.3. Фрагмент диатреты из Duluk Baba Tepesi в отраженном и проходящем свете (выс. 7 см, диам. 16,2 см)

Таблица 5.2

Состав фрагмента из Duluk Baba Tepesi (ЛА ИСП МС)

SiO ₂	65,28 ± 0,17	Fe ₂ O ₃	2,74 ± 0,55	SnO ₂	-
Na ₂ O	14,93 ± 1,68	P ₂ O ₅	-	B ₂ O ₃	0.04 ± 0,44
CaO	5,05 ± 0,05	MnO	1,55 ± 0,8	TiO ₂	-
K ₂ O	1,52 ± 2,02	Sb ₂ O ₃	-	Ag	0.17 ± 1,99
MgO	-	CuO	0.00625	Au	53,56 ppm

Al ₂ O ₃	3,56 ± 1,68	PbO	0.01 ± 1,57	Co	12,2 ppm
BaO	310,8 ppm	SrO	741,9 ppm	Th	15,4 ppm

Более поздние примеры художественного стекла с дихроизмом очень редки. О них не упоминают рецептурные книги венецианских стеклоделов, их не описывает Антонио Нери и Иоганн Кункель. Фрагмент стекла с дихроизмом византийского времени найден в Анатолии. Известны изделия с дихроизмом, приписываемые мастерской Бернара Перро в Орлеане (рис. 5.4), что косвенно позволяет предположить сохранение в Византии и экспорт или случайное повторное открытие римской рецептуры в Алтаре.



Рис. 5.4. Фляга, Франция, мастерская Бернара Перро (?). 1550 – 1600 в отраженном и проходящем свете, высота 25 см, Paul Getty Museum

Отдельно рассмотрим стекла с поляризационным дихроизмом. Наличие линейного поляризационного дихроизма в стекле может приводить к

вращению плоскости поляризации проходящего света. Если на такое стекло падает линейно поляризованный свет, то он разбивается на два луча, отличающиеся направлением поляризации. При выходе из вещества амплитуды этих лучей будут различны. В отсутствие двойного лучепреломления обратное сложение этих лучей с разными амплитудами образует линейное колебание, поляризация которого отличается от ориентации колебаний падающего луча. Наблюдаемое при этом вращение плоскости поляризации зависит от разности между двумя коэффициентами поглощения и от ориентации дихроических направлений по отношению к плоскости поляризации падающего луча. Наблюдаемое вращение будет наибольшим при такой ориентации, когда падающий свет поляризован в плоскости биссектрисы угла между преимущественным направлением расположения поглощающих диполей и перпендикуляром к нему.

На уровне структуры эффект поляризационного дихроизма может быть вызван взаимодействием света с анизотропными наночастицами, регулярно расположенными по отношению к падающему лучу. В одном исследовании использовали NCS стекло с нанесенной на него серебряной протравой толщиной 6 мкм, окрашенной в желтый цвет наночастицами серебра диаметром 30 – 40 нм. На рис приведен спектр исходного стекла и результат воздействия на него фемтосекундным лазерным импульсом (1000 импульсов, $\lambda = 550$ нм, интенсивность импульса $1,22$ Вт/см²). Это приводит к расщеплению пика плазмонного резонанса на две составляющих, соответствующих направлениям поляризации (рис. 5.5, рис. 5.6). Р-поляризованная полоса (свет поляризован параллельно поляризации лазерного луча) смещается до 620 нм, в то время как полоса S-поляризации сдвигается в коротковолновую область, перекрываясь с оставшимся сигналом при 413 нм. Меняя интенсивность импульса или число импульсов можно направленно изменять форму наночастиц и, соответственно окраску стекла. Предполагается, что форма меняется через стадию фотоионизации частицы под действием лазерного луча. Последовательное облучение

материала лазерами с длиной волны 535 нм и 670 нм позволяет получать эллиптические наночастицы с отношением осей эллипса > 3 .

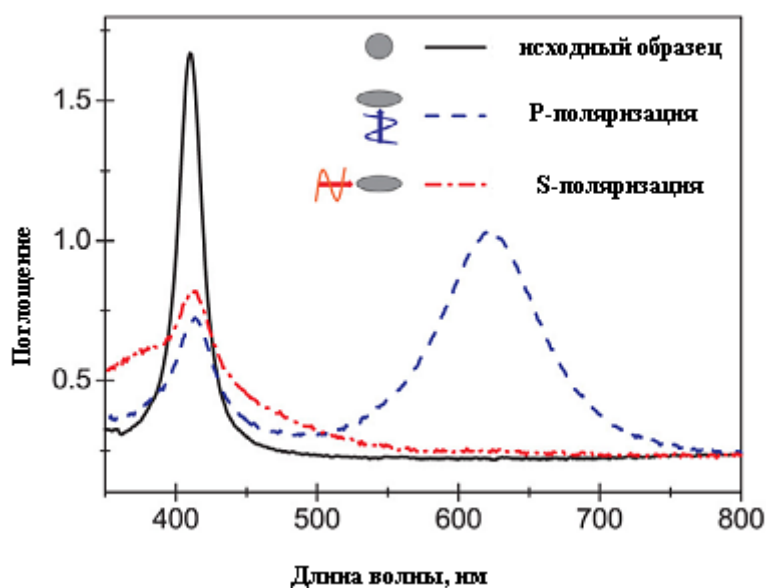


Рис. 5.5. Спектр поглощения наночастиц серебра в протраве в поляризованном свете после воздействия лазером 550 нм, 1000 импульсов, $1,2 \text{ Вт/см}^2$

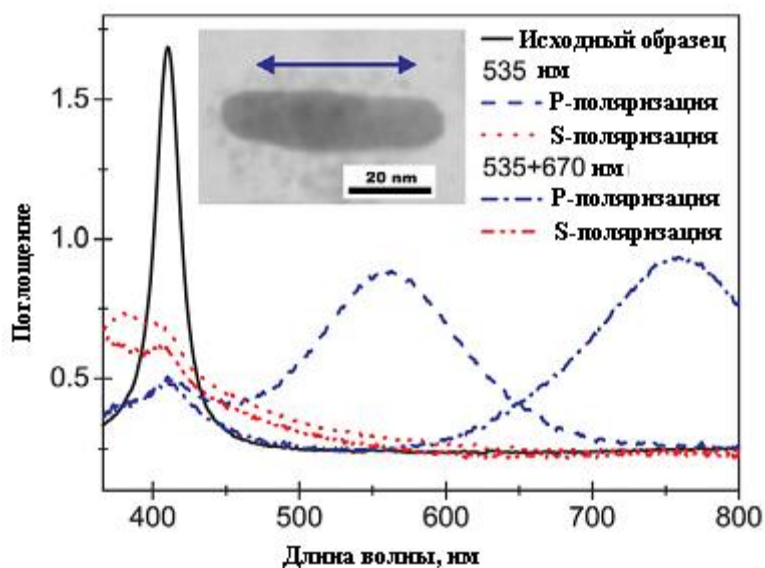


Рис. 5.6. Спектр поглощения наночастиц серебра в протраве в поляризованном свете после воздействия лазером 535 нм и 670 нм, 1000 импульсов, $1,5 \text{ Вт/см}^2$. Микрофотография (ТЕМ) деформированной наночастицы, стрелкой показано направление поляризации лазерного луча

Литература

1. Дж. Шелби, Структура, свойства и технология стекла, М., Мир, 2006, сс. 9-12
2. Бобкова Н.М. Физическая химия силикатов и тугоплавких соединений, – Минск: Вышэйшая школа, 1984, сс. 128 – 133
3. О. В. Мазурин, Г. Н. Роскова и др., Двухфазные стекла: структура, свойства, применение, Л., Наука, 1991. сс. 11-24
4. W. Haller, D. H. Blackburn, J. H. Simmons, Miscibility gaps in alkaline-silicate binaries – data and thermodynamic interpretation//Journ. Amer. Ceram. Soc., 1974, v. 57, n.3, pp.121- 126
5. Ф. Я. Галахов, Микроликвация в двухкомпонентных силикатных системах, в сб. Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах, М., Наука, 1965 г, сс. 110 – 120.
6. D. G. Burnett & R. W. Douglas, Liquid-liquid phase separation in the soda-lime-silica system//Phys. Chem. of Glasses, 1970, v.11, n.5, pp. 125 – 135
7. Z. Strnad, R.W. Douglas, Nucleation and crystallization in soda-lime-silica glasses// Phys. Chem. of Glasses, 1973, v.14, n.2, pp. 33 – 36
8. Д.А. Гоганов, Е.А. Порай-Кошиц, Изменение надмолекулярной структуры натриево-силикатного стекла при его нагревании//ДАН СССР. 1965, т. 165, N5, сс.1037 – 1040
9. А.А. Елисеев, А.В. Лукашин, Физические свойства веществ в нанокристаллическом состоянии, Методические материалы, М., 2007.
- 10.S. Haslbeck, K.O.P. Martinek, L. Stievano, F.E. Wagner, Formation of gold nanoparticles in gold ruby glass: The influence of tin//Hyperfine Interact., 2005, v. 165, pp. 89-94
- 11.В. В.Варгин, Цветные стекла, Государственное издательство легкой промышленности, М. 1940, 284сс
- 12.Nikonorov N. V., Sidorov A. I., Tsekhomskii V. A. Silver nanoparticles in oxide glasses: technologies and properties //Silver nanoparticles. – InTech, 2010.

- 13.N. Sangwaranatee, J. Kaewkhao, Y. Ruangtawee, Effect of SeO₂ on glass coloration from silver nanoparticles in self striking process//Materials Today: Proceedings, 2017, v. 4, pp. 6444 – 6449
- 14.C. Gil, M.A. Villegas, Ruby coloured lead glasses by generation of silver nanoparticles//Materials Chemistry and Physics, 2004, v. 88, pp. 185 – 191
- 15.R.H. Magruder III, J.E. Wittig, R.A. Zuhr, Wavelength tenability of the surface plasmon resonance of nanosize metal colloids in glass//Journ. Of Non-Cryst. Solids, 1993, v. 163, pp. 162 – 168
- 16.T. Rehren, Rationales in Old World base glass compositions//Journ. Archeolog. Sci., 2000, v. 27, pp. 1225 – 1234
- 17.E. James, J. P. Hager, High Temperature Vaporization Chemistry in the Gold-Chlorine System Including Formation of Vapor Complex Species of Gold and Silver with Copper and Iron//Metallurg. Trans. B, 1978, v. 9, n. 4, pp 501–508
- 18.A. Drozdov, M. Andreev, The role of microstructure in dichroic properties of the Lycurgus cup glass//42nd International Conference & Exposition on Advanced Ceramics and Composites, Daytona Beach, Florida, 21–26 January, 2018, Daytona Beach, Florida, США, 21-26 января 2018
- 19.Виды брака в производстве стекла, под ред. Г. Иебсена-Марведеля, Р. Брюккера, М., Стройиздат, 1986, с. 402 – 406
- 20.И.А. Бондарь. О влиянии третьего компонента на ликвацию в некоторых двойных силикатных системах, В сб. Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах, М., Наука, 1965, с. 121 – 123
- 21.N.L. Bowen, J.F. Schairer, H.W.V. Willems, The ternary system: Na₂SiO₃-Fe₂O₃-SiO₂//Amer. Journ. Sci., 1930, pp. 405 – 455
- 22.J.M. Jewell, J. E. Shelby, The role of water content in the phase separation of soda-lime silicate glasses: the effect of heat treatment on properties//Phys. Chem. Glass., 1991, v. 32, n.3, pp. 81 – 86
- 23.Bogaets et al, Phase-separated soda-lime-silica glass, US Patent 8,853,109 B2. Oct 7, 2014

24.M. Grzelczak, J. Perez-Juste, P. Mulvaney, L.M. Liz-Marzan, Shape control in gold nanoparticles synthesis//Chem. Soc. Rev., 2008, v.37, pp. 1783 – 1791