

Стабилизация ионов в аномальных состояниях окисления и электронная динамика в оксидных стеклах

А.И.Александров, А.И.Прокофьев, Н.Н.Бубнов

*Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70, факс (095) 420–2229*

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (095) 135–5085*

Обобщены результаты изучения стабилизации ионов металлов в аномальных состояниях окисления в оксидных стеклах. Основное внимание уделено вопросам связи стабилизации таких ионов с процессами перераспределения электронной плотности и реакциям диспропорционирования, происходящим при этом. Рассмотрен эффект обратимого низкотемпературного диспропорционирования на ионах ниобия, титана, ванадия, молибдена, вольфрама и т.д. Показано, что образование кластеров металлов в оксидных стеклах также связано с реакциями диспропорционирования.

Библиография — 108 ссылок.

Оглавление

I. Введение	519
II. Ионы в аномальных состояниях окисления в оксидных стеклах	520
III. Электронная динамика в оксидных стеклах	530
IV. Заключение	535

I. Введение

Современный этап развития химии связан с проблемой получения новых соединений и материалов, обладающих важными с практической точки зрения свойствами.

Ионы металлов в аномальных состояниях окисления (АСО) возникают на промежуточных этапах окислительно-восстановительных процессов — радиационно-химических, каталитических, биохимических, механохимических и др. Времена жизни подобных ионов малы, а стационарные концентрации низки. Поэтому их появление и роль в протекании физико-химических процессов долгое время оставались невыясненными, а сам факт их существования подкреплялся лишь косвенными данными. В связи с этим физико-химические свойства ионов металлов в АСО оставались долгое время предметом исключительно логических умозаключений. Появление методов матричной изоляции в сочетании с различными спектроскопическими методами и

методами исследования быстропротекающих химических процессов позволило начать изучение свойств ионов различных элементов в АСО.

К началу 70-х годов появились работы по получению соединений, содержащих ионы металлов в АСО, в водных средах — жидких и стеклообразных,^{1,2} в которых АСО металлов генерировались под воздействием радиации. Исследования стеклообразных сред при 77 К проводились стационарными методами — методами ЭПР и оптической спектроскопии.^{3–6} Водные растворы при комнатной температуре исследовались методом импульсного радиолиза с использованием быстрой оптической регистрации.^{7,8} Накопленная информация позволила установить закономерное изменение физико-химических свойств ионов металлов в АСО в зависимости от их положения в Периодической таблице Д.И.Менделеева и приступить к решению проблемы о возможности их длительной стабилизации в неорганических стеклах при 300 К.

Оказалось, что решение этой проблемы связано, в первую очередь, с выяснением роли лигандного окружения иона металла, а именно, с влиянием природы лиганда на распределение электронной плотности на атомной орбитали (АО), на которой находится электрон, придающий иону свойства, характерные для ионов в АСО; во вторую очередь, с изучением физических свойств собственно твердотельной стеклообразной матрицы, содержащей ионы-модификаторы, из которых при различных физических воздействиях возникают ионы металлов в АСО. Несмотря на наличие большого структурного многообразия неорганических стекол, проблема фактически сводится к решению одной общей фундаментальной задачи — к исследованию локализации-делокализации электронов на внешних орбиталях атомов или ионов в зависимости от строения и свойств твердотельной матрицы. Именно этому вопросу применительно к низко-

А.И.Александров. Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ИСПМ РАН. Телефон: (095)332–5874.

E-mail: aleks@lx.ispm.ac.ru. Область научных интересов: спектроскопия ЭПР, реакционная способность твердых тел.

А.И.Прокофьев. Доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник ИНЭОС РАН. Телефон: (095)135–9363. Область научных интересов: спектроскопия ЭПР, исследование динамических процессов в парамагнитных комплексах и свободных радикалах.

Н.Н.Бубнов. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией ЭПР-спектроскопии ИНЭОС РАН. Телефон: (095)135–9363. Область научных интересов: физика и химия свободных радикалов, химическая радиоспектроскопия.

Дата поступления 3 октября 1995 г.

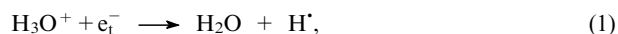
температурным неорганическим оксидным стеклам — силикатным, германатным, боратным и фосфатным — посвящен данный обзор.

II. Ионы в аномальных состояниях окисления в оксидных стеклах

1. Замороженные (стеклообразные) растворы

В конце 70-х — начале 80-х годов в Институте физической химии РАН был проведен цикл работ по изучению АСО металлов 4–6 периодов Периодической системы, полученных методом низкотемпературного радиолиза в водных растворах кислот (HClO_4 , HCl , H_2SO_4) и оснований (NaOH , KOH), содержащих соли указанных металлов.^{3–6, 9–14} Выбор металлов обусловлен удобством исследования ионов с электронной конфигурацией $d^{10}s^1$, т.е. в электронном состоянии $^2S_{1/2}$, высокочувствительным методом ЭПР. Подобные ионы содержат неспаренный электрон на внешней ns -АО и возникают при одноэлектронном восстановлении или окислении центрального иона металла в аква-, хлоридном или другом комплексе при воздействии гамма-радиации на замороженные стеклообразные растворы. Ионы в АСО стабилизируются в матрицах стеклообразных растворов при 77 К неограниченное время.

В работах^{3–6, 9–14} было показано, что в низкотемпературных стеклах в реакциях исходных ионов с термализованными электронами (e_t^-) и радикалами $\text{HO}^\bullet$ можно получить ионы Zn^{1+} , Cd^{1+} , Hg^{1+} , Ga^{2+} , In^{2+} , Tl^{2+} , Ge^{3+} , Sn^{3+} , Pb^{3+} , Sb^{4+} , Bi^{4+} в электронном состоянии $^2S_{1/2}$, а также ионы Sn^{1+} , Pb^{1+} , которые содержат неспаренный электрон на внешней p -орбитали. Было показано, что ионы в электронном состоянии $^2S_{1/2}$ возникают в конкурирующих реакциях e_t^- с ионами металлов или с ионом гидроксония. Ионы Sn^{1+} и Pb^{1+} также образуются в реакциях восстановления Sn^{2+} и Pb^{2+} термализованными электронами. Определены относительные константы скорости реакций e_t^- с ионами металлов IV–VB-групп.



Для ионов в электронном состоянии $^2S_{1/2}$, а также для Sn^{1+} и Pb^{1+} методами ЭПР и оптической спектроскопии при 77 К были определены g -факторы, константы изотропного сверхтонкого взаимодействия (СТВ) — A_i , полосы оптического поглощения и коэффициенты экстинкции (табл. 1).

При исследовании методом ЭПР ионов металлов в $^2S_{1/2}$ -электронном состоянии важно знать величину константы изотропного СТВ этих частиц в свободном состоянии — $A_i^{(0)}$. В работе¹⁵ был предложен полуэмпиричес-

Таблица 1. Спектроскопические параметры ионов металлов в аномальных степенях окисления в водных растворах их солей при 77 К (низкотемпературные стекла).

Ион в АСО (J) ^a	Раствор	g -Фактор иона в АСО	$A_i/A_i^{(0)}$	λ_{max} , нм	$\epsilon \cdot 10^{-3}$, л ² ·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	Ион в АСО (J) ^a	Раствор	g -Фактор иона в АСО	$A_i/A_i^{(0)}$	λ_{max} , нм	$\epsilon \cdot 10^{-3}$, л ² ·моль ⁻¹ ·см ⁻¹
Zn^{1+} (5/2)	8 м HCl 6 м HClO_4	1.997		230 290	7.0 6.5	Hg^{1+} (1/2)	5 м H_2SO_4 5 м D_2SO_4 5 м H_3PO_4	1.986 1.996 1.979 (1.987) ^b	0.750		
Ga^{2+} (3/2)	9–10 м HCl 7 м HClO_4	2.001 2.001	0.391 0.562	260 245	9.2	Ti^{2+} (1/2)	8 м HCl 7 м HClO_4	2.002 2.002 2.002	0.398 0.594 0.477	210 280 225	13.6
Ge^{3+} (9/2)	8–10 м HCl	2.003		270	5.0	Pb^{3+} (1/2)	6–10 м HCl 5–8.5 м HClO_4 10 м NaOH	2.005 1.999 1.991 ($g_\perp$), 2.004 ($g_\parallel$)	0.359 0.533 0.274	220 300 430 200	13.0 9.0
Cd^{1+} (1/2)	6–10 м HCl 6 м HClO_4 5 м H_2SO_4 5 м D_2SO_4 5 м H_3PO_4	1.987 1.989 1.989 1.997 1.980 (1.986) ^b	0.697 0.633 0.650 0.617 0.650 (0.622) ^b	220 300 270	9.0 6.0 13.6	Sn^{1+} (см. ^c)	6–10 м HCl 5–8 м HClO_4 5 м H_2SO_4 10 м NaOH	1.993 (g_{cp}) 1.824 (g_1), 2.196 (g_3) 1.812 (g_1), 2.174 (g_3) 1.989 (g_{cp})		210	
In^{2+} (9/2)	6–10 м HCl 6 м HClO_4			245 310 235	14.3	Pb^{1+}	6 м HClO_4 6–10 м NaOH			300 275 360	2.3 1.8
Sn^{3+} (1/2)	6–10 м HCl 5–8 м HClO_4 5 м H_2SO_4 10 м NaOH	2.005 1.995 1.996 1.989 ($g_\perp$), 2.001 ($g_\parallel$)	0.413 0.428 0.516 0.267	275 360 215 310							
Hg^{1+} (1/2)	6–10 м HCl 6 м HClO_4	1.981 1.982 (1.991) ^b	0.660 0.785 (0.840) ^b	200 270 240	12.0 17.6						

^a В скобках дано значение спина ядра нечетного изотопа для иона в $^2S_{1/2}$ -электронном состоянии.

^b g -Фактор иона в другом месте стабилизации.

^c Для иона Sn^{1+} приводятся данные $g_{\text{cp}} = (g_1 + g_2 + g_3)/3$ или те значения g -факторов, которые можно было определить в ходе эксперимента, например, g_1 и g_3 .

кий метод расчета констант СТБ $A_i^{(0)}$ для рядов изоэлектронных ионов 4–6 периодов Периодической системы, находящихся в $^2S_{1/2}$ -электронном состоянии. Сопоставление полученных $A_i^{(0)}$ с величиной константы СТБ иона в реальной среде A_i позволяет определить характер его взаимодействия с лигандами. Действительно, для «свободного» иона $A_i^{(0)} = |\Psi_{ns}(0)|^2$, где $|\Psi_{ns}(0)|^2$ — электронная плотность на ядре, создаваемая электроном на внешней ns -АО, а для иона M^{Z+} в реальной среде $A_i \sim \Psi_{ns}$, где Ψ_{ns} — электронная плотность при наличии того или иного лигандного окружения. Таким образом, отношение $A_i/A_i^{(0)}$ — это величина электронной заселенности внешней ns -АО, образующей химическую связь с лигандами комплекса.

Было установлено, что в аква- и хлоридных комплексах плотность неспаренного электрона на металлах ПВ–IVB-групп в электронном состоянии $^2S_{1/2}$ уменьшается с ростом заряда иона металла в пределах одного периода.^{9, 12, 14}

При исследовании оптических характеристик этих ионов было найдено, что энергия оптического перехода в максимумах полос поглощения ($E_{\lambda_{\max}}$) для аквакомплексов металлов ПВ–IVB-групп в АСО в электронном состоянии $^2S_{1/2}$ в пределах одного периода закономерно возрастает с ростом заряда иона металла, а для хлоридных комплексов — уменьшается. Путем полуэмпирических расчетов энергий a_{1g}^* - и t_{1u}^* -молекулярных орбиталей для аквакомплексов было установлено согласие экспериментальных значений $E_{\lambda_{\max}}$ с $\Delta E = E(t_{1u}^*) - E(a_{1g}^*)$, подтверждающее тот факт, что полосы оптического поглощения обусловлены переходом $a_{1g}^* \rightarrow t_{1u}^*$.

Для хлоридных комплексов было показано, что за полосы оптического поглощения ответственны электронные переходы $1t_{1u} \rightarrow a_{1g}^*$, $2t_{1u} \rightarrow a_{1g}^*$, $3t_{1u} \rightarrow a_{1g}^*$. Энергии этих переходов уменьшаются с ростом заряда центрального иона металла в изоэлектронных сериях.¹² Антибатный ход зависимостей энергий оптических переходов для аква- и хлоридных комплексов ионов металлов в изоэлектронных сериях связан с определяющей ролью лигандного окружения. В отличие от аквакомплексов, где оптический переход обусловлен переносом электрона от центрального иона к лигандам (молекулам H_2O), в хлоридных комплексах оптический переход обусловлен переносом электрона с лиганда (ион Cl^-) на центральный ион.

В работах^{14, 16} показано закономерное изменение значений окислительно-восстановительных потенциалов пар $E^0(M^{(Z+1)+}/M^{Z+})$ от заряда катиона, находящегося в аномальной степени окисления: в пределах одного периода значения $E^0(M^{(Z+1)+}/M^{Z+})$ возрастают с повышением заряда катиона, а в пределах одной группы, т.е. для изоядерных ионов — с увеличением номера периода. Теоретическое обоснование этих закономерностей дано в работе¹⁷.

Приведенные выше результаты отражают фундаментальное свойство металлов (в частности, металлов в АСО, имеющих $d^{10}s^1$ -электронную конфигурацию) монотонно изменять физико-химические свойства с ростом порядкового номера.

Данные выводы относятся и к ионам в АСО, возникающим при комнатной температуре. В водных растворах при 300 К эти частицы исчезают за время порядка 10^{-6} – 10^{-4} с, т.е. время их гибели определяется диффузионной подвижностью. Их свойства удобно исследовать методом импульсного радиолиза с использованием быстрой оптической регистрации,^{18–22} который позволяет определять положение полос оптического поглощения, коэффициенты экстинкции и измерять константы скорости их реакций с такими короткоживущими частицами, как гидратированный электрон (e^-), анион-радикал $CO_2^{\cdot-}$, гидроксильный радикал $HO^{\cdot}$ и анион-радикал $O^{\cdot-}$ в водных растворах. По характеристикам оптических спектров начальных стадий химических превращений в различные временные интервалы (до 10^{-4} с) уста-

новлено образование однозамещенных гидроксо- и хлоридных комплексов металлов IB–IVB-групп в АСО в электронном состоянии $^2S_{1/2}$, определены константы нестойкости этих комплексов, которые в зависимости от положения металла в таблице Д.И. Менделеева монотонно изменяются в ряду изоэлектронных ионов в АСО.

При размораживании низкотемпературных стекол происходит необратимое исчезновение ионов в АСО за счет усиления диффузии катионов и анионов в матрице. Именно поэтому в изложенных выше работах не содержалось ответа на вопрос, каким образом водородоподобные ионы с $d^{10}s^1$ -электронной конфигурацией образуют устойчивые химические соединения. Однако результаты исследований влияния лигандного окружения на свойства ионов металлов в АСО позволяли надеяться, что можно будет получить твердотельные стекла, в которых ионы металлов в АСО будут стабильны во временном интервале от микросекунд до месяцев и более. При этом физико-химические параметры подобных стекол будут изменяться в зависимости от свойств стабилизированного иона.

2. Стабилизация металлов в аномальных степенях окисления в оксидных стеклах

Как было отмечено выше, в низкотемпературных стеклах при 77 К ионы в АСО могут существовать длительное время. Но очевидно, что такие замороженные водные растворы, содержащие ионы в АСО, не представляют практического интереса, поскольку те необычные свойства, которые придают им металлы в АСО, необратимо исчезают при незначительном повышении температуры. Поэтому логический путь решения проблемы создания материалов с новыми необычными свойствами, обусловленными присутствием ионов в АСО, состоит в получении твердотельных материалов на основе «истинных», полученных варочным путем стекол, которые способны стабилизировать в своей матрице эти частицы.

Действительно, по отсутствию симметрии в структуре и изотропности свойств стекла идентичны жидкостям, а упругость формы делает их сходными с твердыми телами. Считается, что стекло это истинный раствор, у которого имеется связь между составом, структурой и свойствами. К настоящему времени практически во всех отраслях промышленности используются изделия из стекла и стеклообразных материалов.²³ Поэтому придание данным объектам новых, наперед заданных свойств, представляет важную и актуальную задачу.

В последнее время область исследований стеклообразных сред переживает бурный подъем, хотя основы этому были заложены еще в работах Д.И. Менделеева,²⁴ предложившего полимерную концепцию строения стекла, а также в работах Лебедева и Захариасена,^{25, 26} которые развили идеи микро-неоднородности и сетчатой структуры стекла. Эти работы и в наше время продолжают стимулировать исследования по управлению свойствами стекол как путем изменения структуры при определенном элементном составе стекла,²⁷ так и путем введения ионов-модификаторов.²⁸ Ионы-модификаторы при этом могут изменять свойства стекла как в процессе синтеза (во время варки стекол), так и в уже готовом (твердом) стекле при наличии какого-нибудь внешнего воздействия — тепла, света, радиации.^{29, 30} Наиболее широкое практическое применение находят оксидные стекла.

Оксидные стекла можно условно разделить на четыре основных класса (по основному стеклообразователю): боратные, силикатные, германатные и фосфатные. Эти группы стекол различаются по структуре и строению на микроуровне, что обуславливает их различные физико-химические свойства. Введение в них ионов-модификаторов приводит к существенному изменению и расширению спектра уже имеющих свойств.³¹ Процессы стабилизации этих ионов в матрице стекла связаны с перераспределением электронной

плотности у окружающих ионы лигандов и с локальным изменением структуры стекла.

Начиная с 70-х годов нашего столетия стали развиваться исследования химически активных частиц, генерируемых различными воздействиями и стабилизированных в стеклообразных матрицах в виде центров окраски (ЦО), парамагнитных центров (ПМЦ) и центров люминесценции.^{27–31} Физико-химические свойства таких центров изучали стационарными и импульсными методами.^{27–31} Однако вся полученная в то время информация относилась к матричным центрам основных классов стекол. Причем исследования сводились к изучению оптических и кинетических свойств этих центров, т.е. к утилитарному изучению радиационной чувствительности стекол методом проб и ошибок. Подобный подход не вполне соответствовал современному уровню развития физикохимии стеклообразного состояния. Поэтому потребовались систематические исследования, учитывающие свойства элементов, входящих в состав стекла, в зависимости от их положения в Периодической таблице.

Стекла, способные стабилизировать ионы-модификаторы, а также ионы в АСО должны, вероятно, содержать широкий спектр различных валентных состояний атомов и ионов, что позволит стеклообразной системе приходить в состояние равновесия при введении ионов в метастабильных состояниях. В работах^{32–47} были исследованы боратные, силикатные, германатные и фосфатные стекла. Особо пристальное внимание было уделено трехкомпонентным щелочным стеклам: литий-, натрий-, калийборатным, -германатным, -фосфатным и -силикатным стеклам, а также барий-алюмофосфатным стеклам. В таких стеклах содержание оксидов металлов изменялось от 3 до 30 мол.%. Исследовались также и другие стеклообразующие системы, о которых будет сказано позже.

Как правило, после облучения при 77 и 300 К в изучаемых системах с введенными дополнительно оксидами металлов возникали сигналы ЭПР и полосы оптического поглощения (ПП), отличные от известных электронных и дырочных центров и характерных для боратных силикатных и германатных стекол, а также от анион-радикалов $\text{PO}_4^{2+\cdot}$ и $\text{PO}_3^{2+\cdot}$ в фосфатных стеклах.^{32–43} Интенсивность этих дополнительных сигналов ЭПР и полос поглощения зависит от количества вводимого оксида, от соотношения всех компонентов в стекле и от метода синтеза стекла.

Для стекол, содержащих оксиды кадмия, ртути, галлия, таллия и свинца, установлено, что рост дополнительных сигналов ЭПР в области значений магнитного поля, соответствующего g -фактору свободного электрона (g_e), сопровождается ростом высокополевых (450–700 мТл) сигналов ЭПР. Последние обусловлены СТВ электронных спинов на внешних ns -АО с ядерными спинами $J \neq 0$ от нечетных изотопов вводимых металлов.³⁶ Отношение нормированной площади высокополевых сигналов к площади сигналов в области g_e соответствует отношению процентного содержания изотопов металлов с $J = \frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$ к изотопам с $J = 0$. Это свидетельствует о принадлежности дополнительных сигналов ЭПР к вводимым металлам и однозначно доказывает, что они относятся к АСО металлов в $^2S_{1/2}$ -электронном состоянии — Cd^{1+} , Hg^{1+} , Ga^{2+} , Tl^{2+} , Sn^{3+} , Pb^{3+} . Спектральные параметры этих частиц приведены в табл. 2.

Для стекол, содержащих оксиды цинка, сурьмы, германия (у нечетных изотопов этих металлов $J = \frac{5}{2}$, $\frac{7}{2}$, $\frac{9}{2}$ соответственно), в спектрах ЭПР после γ -облучения также фиксировались дополнительные сигналы, характерные для Zn^{1+} , Ge^{3+} , Sb^{4+} , параметры которых приведены в табл. 2. В фосфатной матрице все рассмотренные выше металлы в АСО имеют симметричные линии ЭПР, при этом высоко- и низкополевые сигналы по ширине меньше отличаются, чем в боратных, германатных и силикатных стеклах.^{37,38} Это позволяет предположить, что в фосфатных стеклах ионы

металла в АСО имеют более симметричное лигандное окружение, чем в остальных стеклах.

Исследования^{32–36} оптических характеристик облученных при 77 и 300 К стекол показали, что, помимо хорошо известных полос поглощения, которые дают «матричные» центры окраски, наблюдаются дополнительные ПП, обусловленные введением оксидов различных металлов. Например, при γ -облучении натрийборатных стекол было установлено, что симбатно с увеличением концентрации вводимых оксидов металлов увеличивались интенсивности полос поглощения, появившиеся после введения соответствующих оксидов, и антибатно им уменьшались и исчезали полосы поглощения с $\lambda = 350$ и 500 нм от VO_4^{4-} (см.³³). Спектры облученных при 300 К боратных стекол с оксидами Zn, Cd, Ga, Pb помимо ПП от VO_4^{4-} содержат широкие ПП, обладающие «сателлитным» пиком малой интенсивности, которые можно отнести к ионам Zn^{1+} , Cd^{1+} , Ga^{2+} , Pb^{3+} соответственно:

Ион	Zn^{1+}	Cd^{1+}	Ga^{2+}	Pb^{3+}
λ_{max} , нм	310	330	380	325
	550	440	470	500

Наличие «сателлитной» линии свидетельствует о расщеплении энергетических уровней, ответственных за оптический переход, возникающий из-за несимметричного окружения ионов в натрийборатных стеклах. Это согласуется с данными спектроскопии ЭПР, где наблюдается анизотропия g -фактора сигналов ЭПР от ионов в АСО в области $g_e = 2.0023$.

Спектры поглощения ионов в АСО в облученных при 77 К натрийборатных стеклах, измеренные при 77 К, сдвинуты в длинноволновую область по отношению к спектрам поглощения, зарегистрированным при 300 К. Так, для ионов Cd^{1+} , Pd^{3+} , Ge^{3+} и Sb^{4+} при 77 К наблюдаются следующие ПП:

Ион	Cd^{1+}	Pb^{3+}	Ge^{3+}	Sb^{4+}
λ_{max} , нм	375	340	310	380
	480	530	—	520

В спектрах ЭПР при почти полном отсутствии сигналов от VO_4^{4-} фиксируются дополнительные сигналы от данных ионов.^{33,34}

В спектрах поглощения натрийборатных стекол, содержащих оксид таллия, измеренных после γ -облучения при 300 К, образуются ПП с максимумами при 420, 500, 640 и 740 нм. Интенсивность ПП с максимумом при 420 нм симбатно связана с сигналом ЭПР шириной 20 мТл от иона Tl^{2+} , наблюдаемым в районе 580 мТл (см.^{33,34}). Кроме того, это единственная полоса, которая претерпевает температурный сдвиг (при 77 К поглощение максимально при 430 нм), поэтому ее относят к иону Tl^{2+} .

Необходимо особо подчеркнуть отмеченное в работе³⁶ отсутствие корреляции между ростом интенсивности некоторых дополнительных ПП и ростом интенсивности сигналов ЭПР от ионов Tl^{2+} и Pb^{3+} при исследовании систем $\text{Ti}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ($\text{Ti}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) и $\text{PbO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ($\text{PbO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$). Это можно связать с тем, что в ходе синтеза соответствующих стекол в определенных окислительно-восстановительных условиях формируются металлосиликатные кластеры типа Pb_m^{n+} или Ti_m^{n+} (где $n, m = 1, 2, 3, \dots$), которые, захватывая выбитые в результате γ -облучения электроны, дают дополнительные ПП. Такого типа кластеры образуются и при послерадиационном термоотжиге стекол, когда реализуются процессы типа $\text{Ti}^{1+} + \text{Ti}^{2+} \rightarrow \text{Ti}_2^{3+}$; $\text{Ti}_2^{3+} + \text{Ti}^0 \rightarrow \text{Ti}_3^{3+}$ и т.д. Вместо ионов таллия можно взять ионы кадмия, свинца, висмута и т.д. Инициаторами процесса кластерообразования выступают ионы металлов в АСО.

Таблица 2. Характеристики ионов в аномальных степенях окисления в стеклах 20% Li₂O(Na₂O, K₂O)–70% B₂O₃(GeO₂, SiO₂, P₂O₅)–10% M_xO_y (M_xO_y — оксид металла).

Ион в АСО (J) ^a	Стекло ^b	g-Фактор	A _i /A _i ^(o)	λ _{max} , нм	Ион в АСО (J) ^a	Стекло ^b	g-Фактор	A _i /A _i ^(o)	λ _{max} , нм																												
Zn ¹⁺ (5/2)	ЛБС	1.998	0.66	310, 550	Sb ⁴⁺ (7/2)	ЛФС		0.028																													
	НБС	1.998				НФС				0.023																											
	НСС	1.988				КФС				0.038																											
	БАФС					БАФС				0.025																											
Ga ²⁺ (3/2)	ЛБС		0.36	380, 470	Hg ¹⁺ (1/2)	ЛБС	2.00	0.79																													
	НБС		0.50			НБС	1.998	0.92																													
	КБС					НГС				350																											
	НСС		0.22			БАФС		0.83		505																											
	ЛСС		0.29			256	Tl ²⁺ (1/2)	ЛБС		2.00	0.650	420, 500																									
	ЛФС		0.55			500		НБС			0.653																										
Ge ³⁺ (9/2)	ЛБС	1.996	0.31	300		КБС		0.60	640, 740																												
	НБС	1.997	0.33	300				ЛГС		0.52																											
	ЛСС	1.996	0.78	275				НГС		0.54	413																										
												ЛФС	0.75	290	КГС	0.536																					
	Cd ¹⁺ (1/2)	ЛБС	1.999	0.81				330, 440 (375, 480)			ЛСС		0.26	357, 610, 714																							
		НБС	1.998	0.86									400		НСС	0.29	357, 633, 730																				
КБС		1.996	0.88	Pb ³⁺ (1/2)	ЛБС	1.995	0.46																														
ЛГС		2.01	0.839						НБС										0.47																		
НГС		2.01	0.835																	КБС		0.44															
КГС		2.01	0.830																				ЛБС	1.996	0.36												
ЛСС		1.995	0.68																							НГС	1.992	0.41									
НСС		1.993	0.59																										КГС	1.992	0.39						
КСС		1.989	0.54																													ЛСС	1.985	0.37			
ЛФС			0.86																																НСС	1.988	0.39
НФС			0.76																																		
БАФС			0.80										520		330, 440																						
Sn ³⁺ (1/2)	ЛБС	1.995	0.56	290		ЛФС		0.49		330, 410, 730																											
	КБС	1.989	0.58					НБС			0.46																										
	ЛГС	1.993	0.36									НФС		0.50																							
	НГС	1.992	0.39												КФС		750, 900																				
	КГС	1.992	0.38															БАФС		0.41																	
	ЛСС	1.989																			760, 900																
Sb ⁴⁺ (7/2)																																					
	НБС		0.029	460, 500 (380, 520)		ЛФС		0.49	330, 410, 730																												
	НГС	1.950	0.053	380		НФС		0.46																													
	НСС	2.050		290		КФС		0.50	750, 900																												
						БАФС		0.41	760, 900																												

^a В скобках дано значение спина ядра нечетного изотопа.^b Принятые обозначения: ЛБС, НБС, КБС — литий-, натрий- и калийборатные стекла соответственно; ЛСС, НСС, КСС — литий-, натрий- и калийсиликатные стекла; ЛГС, НГС, КГС — литий-, натрий- и калийгерманатные стекла; ЛФС, НФС, КФС — литий-, натрий- и калийфосфатные стекла; БАФС — барийалюмофосфатные стекла.

Для других видов стекол также было установлено, что дополнительные ПП появляются симбатно с возникновением сигналов ЭПР от металлов в АСО. Для стекол с оксидами цинка, галлия, германия, индия, олова и сурьмы характерна одна интенсивная колоколообразная ПП, а для стекол с оксидами кадмия, ртути, таллия, свинца и висмута — две и более полосы оптического поглощения. Их параметры приведены в табл. 2.

Необходимо отметить, что для одинаковых матриц с одинаковым содержанием оксидов металлов IV–VB-групп установлено, что в изоэлектронных сериях Cd¹⁺–In²⁺–Sn³⁺–Sb⁴⁺ и Hg¹⁺–Tl²⁺–Pb³⁺–Bi⁴⁺ энергия оптических переходов $E_{\lambda_{\max}}$ (брались величины $E_{\lambda_{\max}}$, соответствующие энергии оптического перехода в максимуме полосы оптического поглощения данного металла в АСО — $\lambda_{\max}$) и электронная плотность на ns-АО (характеризуется отношением $A_i/A_i^{(0)}$) уменьшаются с увеличением формальной степени

окисления Z . Исключением является серия Zn¹⁺–Ga²⁺–Ge³⁺ для которой в литий-, натрий- и калийфосфатных стеклах установлен обратный ход этой зависимости, т.е. с ростом Z величины $E_{\lambda_{\max}}$ и $A_i/A_i^{(0)}$ увеличиваются (рис. 1). Приведенные результаты свидетельствуют как о закономерном изменении физико-химических свойств металлов в АСО в зависимости от их положения в Периодической системе, так и о возможности управления ходом этих зависимостей с помощью стеклянной матрицы, например, при замене одного вида оксида-стекообразователя на другой (SiO₂ на P₂O₅).^{32–36}

Спектральные характеристики ионов металлов в АСО зависят также от вида щелочного катиона, входящего в состав стекла, т.е. для стекол одного класса с одинаковым процентным содержанием оксидов при замене одного оксида щелочного металла на другой параметры ионов металлов в АСО изменяются. Из табл. 2 видно, что отношение $A_i/A_i^{(0)}$ и

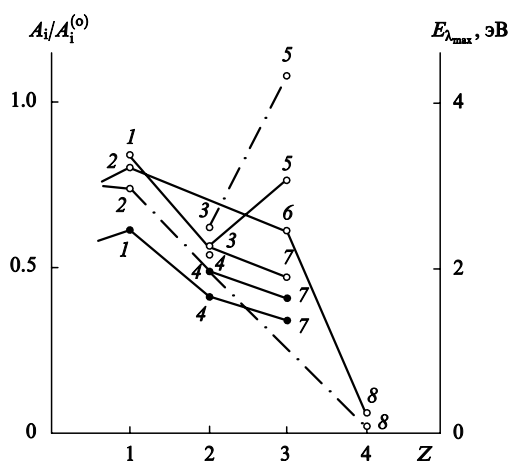


Рис. 1. Зависимость электронной плотности на ns -АО (светлые кружки) и энергий оптических переходов в $\lambda_{\max}$ (темные кружки) от Z для ионов в АСО в барийалюмофосфатных стеклах (сплошная линия) и литийфосфатных стеклах (штрих-пунктирная линия). 1 — Hg^{1+} , 2 — Cd^{1+} , 3 — Ga^{2+} , 4 — Tl^{2+} , 5 — Ge^{3+} , 6 — Sn^{3+} , 7 — Pb^{3+} , 8 — Sb^{4+} .

другие параметры для одних и тех же ионов в АСО в стеклах с одинаковым содержанием оксидов, но с разными катионами (Li^+ , Na^+ , K^+) различны. Однако общей четкой зависимости изменения свойств металлов в АСО в ряду катионов Li^+ , Na^+ , K^+ нет.

При изменении температуры облучения с 77 до 300 К для полос поглощения от ионов металлов в АСО во всех матрицах наблюдается гипсохромный сдвиг, величина которого зависит от введенного в стекло щелочного катиона. Установлено, что чем более термостабилен ион металла в АСО, тем больше этот сдвиг. Следовательно, каркас из катионов щелочных металлов участвует в стабилизации АСО. Можно предположить, что катионы щелочных металлов принимают участие в перестройке лигандного окружения АСО металла при стабилизации. Этот вывод подтверждают также данные ЭПР. Величина сдвига высокополевой компоненты спектра ЭПР при изменении температуры облучения с 77 на 300 К зависит от вида щелочного катиона. Природа щелочного катиона влияет также на величину g -фактора и ширину линий в высоких и низких полях (соответствующих g_e).

В работах ^{32–38} отмечалось, что при надлежащем подборе состава стекол можно добиться стабилизации ионов металлов в АСО в течение месяца и более при 300 К, т.е. фактически получить стабильные соединения металлов в АСО в стеклах. Изменяя элементный состав стекла или создавая определенные окислительно-восстановительные условия при синтезе, можно усиливать или уменьшать способность стекла к стабилизации или дестабилизации АСО металлов, центров окраски, парамагнитных центров.

Для всех классов стекол кинетические кривые термического отжига ионов в АСО имеют ступенчатый характер и спрямляются в координатах $n/n_0 - \lg(t/t_0)$ при фиксированной температуре (здесь n и n_0 — концентрация металла в АСО в образце в текущий (t) и начальный (t_0) моменты времени). При фотоотжиге кинетические кривые также спрямляются в координатах $n/n_0 - \lg(t/t_0)$ и зависят как от интенсивности, так и от спектрального состава падающего света.^{37, 38} Подобные закономерности указывают на наличие дискретного набора значений энергий активации указанных процессов и свидетельствуют в пользу того, что существуют неэквивалентные по энергетическим и структурным параметрам места стабилизации металлов в АСО.

Для стекол одного состава, синтезированных в идентичных условиях с добавками различных оксидов металлов, при

термоотжиге с фиксированной температурой и при фотоотжиге светом одного спектрального состава скорости термо- и фотоотжига парамагнитных центров (ПМЦ) и центров окраски (ЦО) различны. Это относится как к матричным ПМЦ и ЦО (PO_4^{2-} , PO_3^{2-} , BO_4^{4-} , $=SiO^*$, $=GeO^*$, SiO_3^{2-}), так и к металлам в АСО во всех рассматриваемых выше стеклах. Если предположить, что скорость (эффективность) термо- или фотогибели металлов в АСО пропорциональна тангенсу угла наклона ξ кривой, описывающей кинетику гибели ионов металлов в АСО в указанных выше координатах, то прослеживается следующая закономерность: с ростом степени окисления эффективность термо- (ξ_t) или фотогибели (ξ_{ph}) уменьшается в изoeлектронных сериях ионов $Cd^{1+} - Sn^{3+} - Sb^{4+}$ и $Hg^{1+} - Tl^{2+} - Pb^{3+} - Bi^{4+}$ (рис. 2, 3). Для серии ионов $Zn^{1+} - Ga^{2+}$ ход зависимости различается в зависимости от типа стекла. Так, в фосфатных стеклах для этих ионов ход зависимости для эффективности фотогибели меняется на обратный.

Эффективность гибели матричных ПМЦ и ЦО в стеклах с различными оксидами в присутствии различных металлов в АСО также линейно зависит от Z . Однако ход этих зависимостей может быть антибатным по сравнению с ходом зависимости для АСО. Так, из рис. 2 видно, что для ряда $Zn^{1+} - Ga^{2+} - Ge^{3+}$ величина ξ_t для катионов в АСО растет с увеличением Z , а для матричного центра BO_4^{4-} уменьшается. Таким образом, на величины ξ_t или ξ_{ph} матричных центров PO_4^{2-} , PO_3^{2-} , BO_4^{4-} , $=SiO^*$, $=GeO^*$ влияет природа оксида металла-модификатора, введенного в стекло. Сила этого влияния зависит как от положения иона в Периодической системе элементов, так и от его положения в стекле — находится ли он в виде катиона-модификатора или встроен в стеклообразующую сетку.

Безусловно, структурные особенности стеклянной матрицы оказывают влияние на ход зависимостей $A_i - Z$ и $E_{\lambda_{\max}} - Z$ и определяют фото- и термостабильность ионных ансамблей. Действительно, ионы в АСО могут образовываться как в реакциях с термализованными электронами (2), так и в реакциях с дырочными центрами (3).



По реакции (2) образуются ионы Zn^{1+} , Cd^{1+} , Hg^{1+} , Ga^{2+} , In^{2+} , Tl^{2+} , Ge^{3+} , Sn^{3+} , Pb^{3+} , Sb^{4+} , Bi^{4+} , а по реакции (3) — только ионы Tl^{2+} , Sn^{3+} , Pb^{3+} , Sb^{4+} , Bi^{4+} . В одном и том же стекле могут протекать и обе реакции одновременно, если

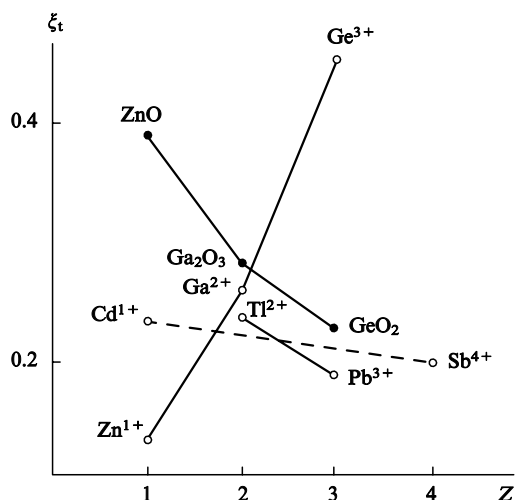


Рис. 2. Зависимость ξ_t от Z в литийборатных стеклах для ионов в АСО (светлые кружки) и для ионов BO_4^{4-} (темные кружки). Все стекла содержат 10 мол.% оксида металла, образующего ионы в АСО.

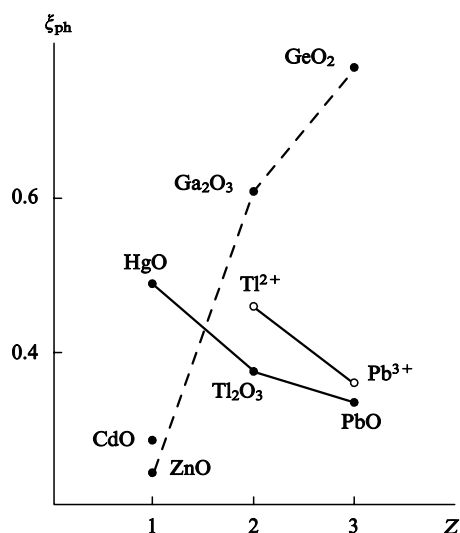


Рис. 3. Зависимости ξ_{ph} от Z для ионов в АСО (светлые кружки) и PO_4^{2-} (темные кружки) в барийалюмофосфатных стеклах, содержащих 10 мол.% оксида металла, образующего ионы в АСО.

там существуют пары ионов, например, $Sn^{2+} - Sn^{4+}$, $Tl^{1+} - Tl^{3+}$, $Pb^{2+} - Pb^{4+}$, $Sb^{3+} - Sb^{5+}$, $Bi^{3+} - Bi^{5+}$.

Эти предположения были подтверждены при исследовании кинетического поведения ионов в АСО на разных стадиях их образования и гибели с помощью метода импульсного радиолиза с оптической регистрацией. Впервые такие исследования были описаны в работах^{45–47}. Для измерений использовалась созданная на базе ускорителя «У-12Ф» микросекундная установка с оптической регистрацией ($\tau = 2.3$ мкс, $E = 5$ МэВ, $I = 0.2$ А).^{7,8} Возникающие в результате действия импульса ускоренных электронов радиационные центры окраски (РЦО) отжигали в световом пучке от ксеноновой лампы ДКСШ-150, сфокусированном до диаметра 3 мм. Спектры поглощения снимали в интервале от 2 мкс до нескольких минут. Количество вводимых оксидов металлов изменялось от 1 до 10 мол.%. Параллельно проводили измерения оптических характеристик тех же самых по составу γ -облученных при 77 и 300 К стекол.

При импульсном облучении натрийборатных стекол с добавками различных оксидов металлов было обнаружено быстроспадающее поглощение с λ_{max} в области 360 и 520 нм (без добавок), 350 нм (с добавкой ZnO), 380 и 440 нм (CdO), 390 и 440 нм (Ga_2O_3), 430, 500, 550, 620 и 750 нм (Ti_2O_3), 360 и 430 нм (PbO), 460 и 500 нм (Sb_2O_3). Значения λ_{max} полос поглощения ионов в $^2S_{1/2}$ -электронном состоянии, наблюдаемые сразу после импульса быстрых электронов и полученные при γ -радиолизе при 77 К, различаются незначительно (см. табл. 2 и данные в тексте). Однако спустя 140–200 мкс после импульса максимумы поглощения начинают смещаться в сторону положения, занимаемого ими при облучении при 300 К. Поскольку значения параметров ЭПР ионов в $^2S_{1/2}$ -электронном состоянии (g -факторы, A_i , интенсивностей линий ЭПР) при 77 и 300 К различаются,^{33,34} то становится ясно, что изменения в оптических спектрах при повышении температуры или в процессе фотоотжига связаны не только с изменением геометрии ближайшего атомного окружения, но и с исчезновением части наименее фото- и термостабильных ионов в АСО. Действительно, при 77 К наблюдается суммарный спектр, а при 300 К спектр поглощения только тех ионов, которые стабильны при этой температуре.

Спад поглощения в стеклах одного состава в световом поле соответствует линейной зависимости D/D_0 от $\lg(t/t_0)$ (D и D_0 — оптические плотности в момент времени t и t_0

соответственно, $t_0 = 1$ мкс). Кинетика гибели отдельного иона в стекле одного состава зависит от интенсивности света, воздействующего на образец. При фотоотжиге ионов в $^2S_{1/2}$ -электронном состоянии нефитрированным светом в широком временном интервале (от микросекунд до минут) угол наклона прямых зависит от природы иона металла. Тангенс угла наклона ξ_{ph} характеризует эффективность фотоотжига того или иного иона в АСО. Эффективность фотоотжига тем больше, чем больше интенсивность света. Это следует из зависимостей, снятых при перекрывании светового потока на 55% с помощью сетчатого фильтра. Опыты по фотоотжигу также подтверждают, что в рассматриваемых стеклах с оксидами цинка, кадмия, галлия, германия и сурьмы образуются только ионы в $^2S_{1/2}$ -электронном состоянии, а не кластерные группировки с их участием, так как при различных условиях светового воздействия происходит симбатная гибель всех полос оптического поглощения, относимых к этим ионам.

В стеклах, содержащих оксид свинца, имеется два типа частиц с различными кинетическими параметрами (ПП с $\lambda_{max} = 360$ и 430 нм), а в стеклах с оксидом таллия содержится по крайней мере три типа частиц, которые поглощают свет при 430; 500 и 550; 620 и 750 нм соответственно. Очевидно, что в данных стеклах все ЦО принадлежат ионам и кластерам таллия и симбатно гибнут при воздействии света.

Энергии оптических переходов ($E_{\lambda_{max}}$) в максимумах ПП для ионов в $^2S_{1/2}$ -электронном состоянии (Ag^0 , Cd^{1+} , Ga^{2+} , Tl^{2+} , Ge^{3+} , Pb^{3+} , Sb^{4+}), полученных при импульсном воздействии радиации, зависят как от степени окисления металла Z , так и от его положения в Периодической таблице. С увеличением Z в изоэлектронных сериях $Zn^{1+} - Ga^{2+}$, $Cd^{1+} - Sb^{4+}$ и $Tl^{2+} - Pb^{3+}$ энергии ($E_{\lambda_{max}}$) уменьшаются. Подобная зависимость наблюдается и для эффективности фотоотжига указанных ионов нефитрированным светом. Это согласуется с установленными ранее зависимостями оптических параметров и плотности неспаренного электрона на внешней ns -АО для ионов в АСО в изоэлектронных сериях.^{33,34}

Методом импульсного радиолиза были изучены также быстрые процессы, происходящие под действием ионизирующего излучения в натрийсиликатных стеклах (НСС), содержащих 10 мол.% оксидов Zn, Cd, In, Ga, Ge, Sn, Pb, Sb.⁴⁷ Установлено, что в таких стеклах после облучения помимо известных ПП (с максимумами 460, 580, 620 нм), характерных для стекол без оксидов металлов,⁴⁸ возникают дополнительные ПП, принадлежащие короткоживущим продуктам радиолиза. Одновременно исчезают полосы поглощения, характерные для натрийсиликатной матрицы. Так, для облученных импульсом ускоренных электронов при 300 К стекол с оксидами цинка, кадмия, галлия, германия, олова, индия и сурьмы обнаружены следующие ПП:

Оксиды	Zn	Cd	Ga	Ge	In	Sn	Sb
λ_{max} , нм	370	390	375	430	360	470	480
	—	460	435	—	490	—	—

Их интенсивность зависит от концентрации вводимого оксида металла. Значения максимумов ПП продуктов импульсного радиолиза хорошо согласуются со значениями λ_{max} ПП, полученными при γ -радиолизе НСС с аналогичными добавками при 77 К.³⁶ Спектры поглощения стекол, содержащих оксиды кадмия, галлия, индия и свинца, снятые сразу после импульса ускоренных электронов, представляют собой широкие ПП, которым сопутствует «спутниковая» линия малой интенсивности. Поскольку под действием излучения в стеклах с указанными оксидами металлов не возникает других ПП, а интенсивность основных и «спутниковых» линий изменяется симбатно, то эти ПП можно отнести к

ионам Zn^{1+} , Cd^{1+} , Ga^{2+} , In^{2+} , Pb^{3+} , Sn^{3+} , Sb^{4+} в электронном состоянии $^2S_{1/2}$. Наличие «спутной» линии свидетельствует о расщеплении энергетических уровней, ответственных за оптический переход, из-за несимметричного окружения ионов в АСО.

Кинетические кривые фотоисчезновения ионов Zn^{1+} , Cd^{1+} , Pb^{3+} имеют одинаковый вид — у них отсутствует точка перегиба. Для НСС с оксидами галлия, германия, олова и сурьмы на кинетических кривых имеются два участка: быстрого (до 100 мкс) и медленного (до нескольких минут) спада поглощения. Это свидетельствует о двух путях исчезновения ионов Ga^{2+} , Ge^{3+} , Sn^{3+} , Sb^{4+} . В случае индия на кинетической кривой исчезновения поглощения в указанных выше координатах существует пологий участок (до 0.1 с), сменяемый более крутым. Таким образом, по типу кинетики исчезновения ионы металлов можно разделить на три основные группы: первая — это Cd^{1+} , Zn^{1+} , Pb^{3+} ; вторая — Ga^{2+} , Ge^{3+} , Sn^{3+} , Sb^{4+} ; к третьей группе относится In^{2+} . Вероятно, различие в кинетическом поведении ионов связано со структурными особенностями матрицы стекла, возникающими в процессе синтеза стекол с добавками соответствующих оксидов металлов.

Действительно, оксиды кадмия, цинка, свинца способны встраиваться в сетку стекла, образованную основным, составляющим структуру стекла, оксидом. Оксиды галлия, германия, олова, сурьмы играют двойственную роль: они могут выступать и как модификаторы, и как стеклообразователи. Часть ансамбля, соответствующая ионам-модификаторам, ответственна за участки быстрого исчезновения ионов в АСО на кинетических кривых. Оксиды индия играют роль ионов-модификаторов, которые могут существовать как в виде свободных ионов, так и в виде ионов, связанных с немостиковыми и мостиковыми атомами кислорода. Модификаторы первого типа при определенных условиях обладают значительной свободой передвижения в матрице и фактически реагируют с выбитыми из матрицы стекла электронами, как ионы в растворе. Именно это отражает тот факт, что кинетическая кривая фотоисчезновения ионов In^{2+} состоит из двух составляющих, одна из которых (для свободных ионов-модификаторов) соответствует формально-кинетическому закону второго порядка, т.е. спрямляется в координатах $1/D - t$ и наиболее четко проявляется при временах порядка секунд, а вторая соответствует обычной кинетике исчезновения, характерной для твердых тел, как и в случае других ионов (более пологий начальный участок кривой). Отсюда ясно, что на начальной стадии преимущественно исчезают ионы In^{2+} , связанные с сеткой стекла через атомы кислорода, а затем свободные ионы-модификаторы In^{2+} . При этом имеет место полное их исчезновение, т.е. полное «фото-отбеливание» стекла за временной интервал в несколько секунд. Это явление имеет место и для ионов Zn^{1+} , Pb^{2+} в натрийборатных стеклах.⁴⁶

Исследования методом импульсного радиолиза позволили дополнительно установить следующие закономерности. Характер зависимостей $E_{\lambda_{max}}$ и ξ_{ph} от Z совпадает с характером кинетических кривых исчезновения ионов Zn^{1+} , Cd^{1+} , Ga^{2+} , In^{2+} , Ge^{3+} , Sn^{3+} , Pb^{3+} , Sb^{4+} в координатах $D/D_0 - \lg(t/t_0)$, полученных для «стационарного» варианта при анализе пологих участков, в то время как кинетические кривые исчезновения ионов Ga^{2+} , Ge^{3+} , Sn^{3+} и Sb^{4+} на начальных (крутых) участках имеют противоположный характер (рис. 4). Этот факт имеет принципиальное значение, поскольку становится очевидным наличие нескольких структурно отличных мест стабилизации одного и того же иона в аномальном состоянии окисления. Однако несмотря на указанные различия, общее явление закономерного изменения физико-химических свойств ионов в АСО в зависимости от их положения в Периодической таблице сохраняется.

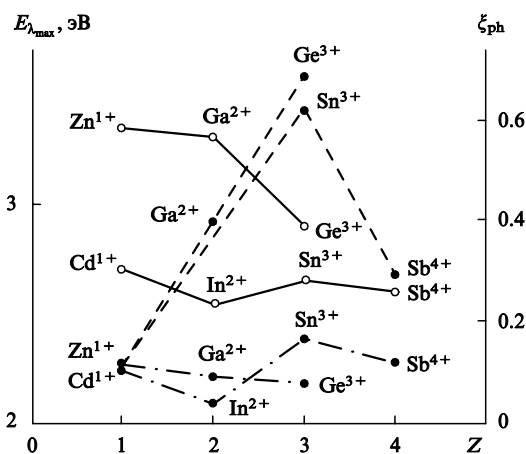


Рис. 4. Зависимость $E_{\lambda_{max}}$ (сплошная линия) и ξ_{ph} на крутом (пунктирная линия) и пологом (штрих-пунктирная линия) участках кинетики гибели ионов металлов в АСО от степени окисления Z в натрийсиликатных стеклах.

3. Образование АСО у переходных металлов Ti, Ni, Mo, W, Nb

В стеклах с оксидами переходных металлов при воздействии радиации также образуются ионы в АСО. Так, в БАФС с оксидом никеля обнаружены ионы Ni^{1+} , спектры ЭПР которых значительно меняются от состава стекла: при добавлении 10 мол.% оксида никеля наблюдается сигнал ЭПР с трехосной анизотропией: $g_1 = 2.355$, $g_2 = 2.229$, $g_3 = 2.074$, а с увеличением концентрации оксида до 30 мол.% возникает широкий синглетный сигнал с $g_{cp} = 2.327$.

В щелочных стеклах и в БАФС после γ -облучения при 77 К зафиксированы ионы Ti^{3+} , Nb^{4+} , Mo^{5+} , W^{5+} , обладающие характерными спектрами ЭПР. Так, ион Ti^{3+} в НФС характеризуется линией с двухосной анизотропией с $g_{\perp} = 1.876$ и $g_{\parallel} = 1.991$. В щелочнофосфатных стеклах с большой концентрацией оксида вольфрама (свыше 35 мол.%) появляется сигнал ЭПР с $g_{cp} = 2.018$ и шириной линии $\Delta H = 2.25$ мТл, этот сигнал отличается от известных сигналов, характерных для W^{5+} ($g_{\perp} = 1.81$ и $g_{\parallel} = 1.66$).

Для ЛФС, НФС и КФС с оксидом ниобия (концентрация Nb_2O_5 не превышала 20 мол.%) наблюдалось образование ионов ниобия в АСО после γ -облучения при 77 и 300 К. Действительно, в спектре ЭПР помимо дублетных сигналов от анион-радикала $PO_4^{\cdot-}$ присутствовали десять основных линий с расстоянием между ними 28 мТл протяженностью в 252 мТл. Поскольку только Nb обладает ядерным спином $\frac{9}{2}$, то этот спектр из десяти линий однозначно связан с ионом Nb^{4+} , для которого $g_{\perp} = 1.91$, $g_{\parallel} = 1.88$, $A_{\perp} = 28.0$, $A_{\parallel} = 13.0$ мТл; $A_i/A_i^{(0)} = 0.12$. Помимо сигнала от Nb^{4+} в указанных стеклах с ростом концентрации Nb_2O_5 свыше 20 мол.% появляется синглет с $g_{cp} = 2.017$ шириной 19.0 мТл, причем антибатно с появлением этого сигнала исчезал сигнал от иона Nb^{4+} . В работе³² этот новый сигнал приписан дырочному центру.

Принимая во внимание наличие широких синглетных линий в стеклах с большими концентрациями WO_3 , MoO_3 , Nb_2O_5 , можно предположить, что увеличение концентрации оксидов и, следовательно, интенсивности сигналов ЭПР соответствующих ионов приводит к возникновению изотропного обменного взаимодействия. В стеклах, содержащих оксиды марганца, с ростом концентрации оксида также происходит смазывание СТС, приводящее к возникновению широких линий (100.0 и 140.0 мТл соответственно). В спек-

рах ЭПР стекол с оксидом железа регистрируется набор линий, интенсивности которых зависят от окислительно-восстановительных условий синтеза.

Методом импульсного радиолиза исследованы короткоживущие радиационно-наведенные дефекты в стеклах $M_2O-P_2O_5-Nb_2O_5$ ($M = Na, K, Li$), у которых отсутствовали исходные («варочные») полосы поглощения.³⁹ При малых концентрациях Nb_2O_5 наблюдалась ПП с $\lambda_{max} = 500$ нм, характерная для PO_4^{2-} . При увеличении концентрации Nb_2O_5 интенсивность полосы поглощения иона PO_4^{2-} уменьшалась, но при этом возникала ПП с $\lambda_{max} = 650$ нм, интенсивность которой увеличивалась с ростом концентрации Nb_2O_5 . Время жизни этой ПП, которую авторы относят к Nb^{4+} , составляет при температуре 300 К десятки микросекунд.

В работе⁴⁰ исследовались стекла $Na_2O-SiO_2-CeO_2(Eu_2O_3)$. В их спектрах присутствуют по крайней мере две широкие ПП в области 500–700 нм. На кинетические параметры частиц, ответственных за эти ПП, влияет соотношение Na_2O/SiO_2 и количество вводимых оксидов CeO_2 и Eu_2O_3 .

* * *

Таким образом, описанные выше исследования щелочных стекол четырех основных классов позволяют утверждать:

— свойства ионов в АСО закономерно зависят от положения элемента в Периодической таблице;

— управлять ходом этих зависимостей можно, меняя лигандное окружение;

— в стеклах можно формировать кластеры металлов, причем инициаторами этих процессов служат металлы в АСО;

— АСО металлов закономерно влияют на фото- и термостабильность матричных ЦО и ПМЦ в стеклах, при этом кинетические зависимости фото- и термоотжига спрямляются в координатах $n/n_0 - \lg(t/t_0)$;

— установлены возможность длительной стабилизации металлов в АСО в щелочных стеклах и влияние на нее катионного каркаса.

Все описанные свойства зависят от элементного состава и окислительно-восстановительных условий синтеза стекол. Очевидно, что именно эти факторы способствуют стабилизации АСО и возникновению определенных интегральных свойств на фоне топологического разупорядочения пространственной структуры стекла. Таким образом, возникает следующая причинная связь: состав–синтез–структура–(стабилизация–дестабилизация) АСО металла. Отсюда следует, что, выбирая состав и способ синтеза в подходящих окислительно-восстановительных условиях, можно придавать стеклам нужные свойства с помощью ионов в АСО или частиц, которые возникают с их участием.

4. Оксидные стекла, не содержащие щелочных металлов

Выше были рассмотрены процессы стабилизации ионов в АСО в стеклах четырех основных классов (боратных, силикатных, германатных и фосфатных), содержащих катионы щелочных металлов. Неоднократно подчеркивалась роль щелочных катионов в стабилизации ионов переходных металлов в АСО. Роль в стабилизации «собственно» лигандного окружения, т.е. кислородсодержащей сетки стекла, которая возникает в процессе синтеза отдельно не рассматривалась. Известно, что структура этой сетки зависит от окислительно-восстановительных условий, при которых она формируется. Эти условия создают широкий набор различных матричных дефектов в стекле и обеспечивают возникновение различной координации ионов в сетке стекла. Наиболее ярко подобные эффекты проявляются в боратных стеклах,

где бор присутствует в трех- и четырехкоординированном состоянии.²³

Проведенные в работах^{42, 49, 50} исследования со стеклами $CdO-B_2O_3$, $CdO-SiO_2$, $CdO-B_2O_3-SiO_2$ показали, что восстановительные условия синтеза приводят к тому, что количество трехкоординированного бора увеличивается. Это было установлено из сопоставления интенсивностей полос ИК-поглощения для BO_3^{3-} и BO_4^{4-} в области частот 1500–1150 и 1100–800 cm^{-1} . Кроме того, полученные в этих условиях стекла обладают фотохромным эффектом, который тем больше, чем больше атомов бора находится в тройной координации.^{49, 50}

В работе⁴² методом ЭПР установлено, что в процессе фото- и γ -облучения кадмийсодержащих стекол образуется ион Cd^{1+} , который и отвечает за окраску этих стекол. Максимум оптического поглощения иона Cd^{1+} при обоих видах воздействия наблюдается в области 400–420 нм, но концентрация иона Cd^{1+} , образующегося при воздействии γ -радиации, на 1–2 порядка выше, чем при облучении УФ-светом.⁴² Из сказанного выше становится очевидным, что стабилизация любого иона в АСО может происходить и в отсутствие щелочных катионов. На рис. 5 приведены зависимости накопления дырочных (BO_4^{4-}) и электронных (Cd^{1+}) центров в стеклах, подвергнутых одной и той же дозе γ -облучения, но синтезированных в разных условиях — обычных или восстановительных. Накопление дырочных центров в таких стеклах практически идет одинаково, в то время как накопления электронных центров принципиально зависит от условий синтеза. В стеклах, синтезированных в восстановительных условиях, образуется в несколько раз больше Cd^{1+} . По-видимому, синтез стекол в условиях дефицита кислорода приводит к большей неустойчивости системы, разрыву химических связей и вытеснению ионов Cd^{1+} в катионную часть сетки стекла.

Висмутсодержащие стекла также весьма чувствительны к условиям синтеза и легко восстанавливаются вплоть до выделения металлического висмута. Введением в такие стекла оксидов металлов переменной валентности можно воздействовать на протекание окислительно-восстановительных процессов уже при варке стекла. Такое действие добавок обусловлено их влиянием на структуру стекла. Сведения о строении висмутборатных стекол, а также о влиянии оксидов металлов переменной валентности на их

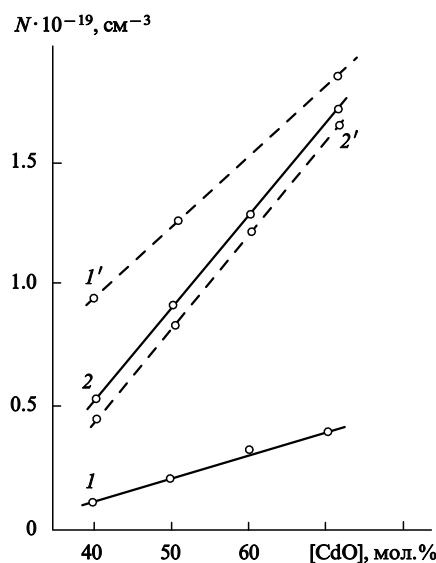


Рис. 5. Накопление парамагнитных центров в кадмийборатных стеклах синтезированных в обычных (1, 2) и восстановительных (1', 2') условиях: 1, 1' — Cd^{1+} ; 2, 2' — BO_4^{4-} .

структуру крайне ограничены, а данных о стабилизации в них ионов в АСО вообще нет. С целью изучения этого вопроса в работе⁵¹ были выбраны стекла, сваренные на основе системы $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$, и эти же стекла, содержащие в виде добавок оксид вольфрама.

При исследовании висмутсодержащих стекол методом ИК-спектроскопии было найдено, что в исходном стекле присутствуют ПП в области $1300-1400\text{ см}^{-1}$ и линия при 1250 см^{-1} , относящиеся соответственно к валентным колебаниям в группировках $\text{V}^{3+}-\text{O}-\text{V}^{3+}$ и $\text{V}^{3+}-\text{O}-\text{V}^{4+}$, а также наблюдается слабая линия в интервале $900-1000\text{ см}^{-1}$, обусловленная колебаниями в группировке $\text{V}^{4+}-\text{O}-\text{V}^{4+}$. Спектр ЭПР исходного стекла, не содержащего добавок, после γ -облучения представляет собой широкий синглет с g -фактором, равным 2.022 ($\Delta H = 3.3\text{ мТл}$), принадлежащий ионам Bi^{4+} , образование которых может происходить как в результате локализации электронов на ионах Bi^{5+} , так и в результате захвата дырок ионами V^{3+} . Сильное уширение сигнала и отсутствие сверхтонкой структуры от Bi (ядерный спин Bi равен $J = \frac{9}{2}$) позволяет полагать, что висмут находится в стекле в виде кластеров, так как при дефиците кислорода возникает связь $\text{Bi}-\text{Bi}$.

Введение в висмутсодержащие стекла оксидов вольфрама приводит к появлению в ИК-спектре ПП в области 870 см^{-1} , относящейся к валентным колебаниям вольфрама в октаэдрах WO_6 , усиливающейся с ростом содержания в стекле оксида вольфрама. Спектры ЭПР этих стекол содержат дополнительную анизотропную линию с $g_{\text{ср}} = 1.607$ ($\Delta H = 46\text{ мТл}$), принадлежащую ионам W^{5+} и обусловленную локализацией электронов на ионах W^{6+} . При этом наблюдается уменьшение интенсивности сигнала от Bi^{4+} . Взаимосвязь интенсивностей линий Bi^{4+} и W^{5+} позволяет полагать, что ионы вольфрама встраиваются в висмутную сетку стекла. При пространственной близости ионов висмута и вольфрама, локализация свободных электронов при γ -облучении происходит преимущественно на ионах W^{6+} , обладающих более сильными акцепторными свойствами.⁷ Этот вывод подтверждается результатами РФА термообработанных стекол: в качестве одной из фаз в составе продуктов кристаллизации обнаруживаются вольфраматы висмута.⁵¹ Таким образом, в висмутсодержащих стеклах, модифицированных оксидами вольфрама, образуются висмутвольфраматные комплексы, прочно связывающие ионы висмута и препятствующие их выделению в виде металлических макрочастиц при варке стекла. Это изменение структуры стекла способствует реализации одноэлектронных процессов, сопровождающихся образованием ионов W^{5+} и Bi^{4+} при воздействии ионизирующего излучения.

* * *

Таким образом, ионы в АСО могут возникать при воздействии радиации и в стеклах, не содержащих катионы щелочных металлов. Факт их стабилизации в матрицах рассмотренных выше стекол говорит о том, что набор различных состояний окисления ионов, образующих сетку стекла (для боратных стекол это ионы V^{3+} и V^{4+}), позволяет осуществлять процессы стабилизации ионов в АСО и в отсутствие щелочных катионов.

5. Сульфатсодержащие стекла

Описанные выше исследования однозначно показали, что стабилизация АСО ионов металлов связана со структурой стекла. Поскольку стабилизация АСО металла в некоторых случаях обуславливается подвижными катионами, то и стабилизация катионов в свою очередь может быть обусловлена образованием ионов металлов в АСО. Последние, присутствуя в стекле как модификаторы или входя в состав стеклообразующей сетки, могут стабилизировать катионный

каркас с разной степенью интенсивности, так как катионы Na^+ , K^+ , Li^+ , Cs^+ по-разному встраиваются в «лигандную» оболочку ионов в АСО.

Эти вопросы напрямую связаны с проблемой обезвреживания некоторых видов радиоактивных отходов среднего уровня активности.⁵² Действительно, матрица стекла, состоящая из непрерывной беспорядочной сетки координационных полиэдров стеклообразующих единиц аккумулирует различные радионуклиды, которые могут органически входить в кристаллический каркас (Na_2O , Cs_2O , SrO и т.д.) или накапливаться в пустотах структурной сетки в виде дискретных частиц (RuO_2 , UO_2 , PuO_2 и т.д.), а также балластные соли, часто содержащие серу. Поэтому решение вопроса о стабилизации ионов радионуклидов и сопутствующих им ионов серы может быть увязано со стабилизацией ионов металлов в АСО, например Pb^{3+} и VO^{2+} , в сульфатсодержащих стеклах трех основных классов — боратных, фосфатных и силикатных.

Научный и практический интерес представляет любая информация о структуре и природе радиационных дефектов, о механизме повреждений под действием излучения радионуклидов, о радиационной стойкости стекол в условиях длительного хранения. Так, в работах^{53–60} методом ЭПР была изучена возможность стабилизации различных по своей природе ионов в системах $\text{Na}_2\text{O}(\text{PbO}, \text{V}_2\text{O}_5)-\text{EO}_x(\text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5)-\text{SO}_3$ в зависимости от состава стекла. В работах^{53, 56–59} было установлено, что области стеклообразования в системах $\text{Na}_2\text{O}(\text{PbO})-\text{EO}_x(\text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5)-\text{SO}_3$ расширяются при переходе от силикатных к боратным и фосфатным стеклам, а также при переходе от натриевых стекол к свинцовым (рис. 6, а, б). Наибольшая область стеклообразования наблюдается в системе $\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SO}_3$ (максимальное содержание SO_3 — 33 мол. %).

С целью исследования структуры в каждой системе были выбраны по две серии стекол, в которых концентрации исходных компонентов имели следующие соотношения: в первой серии $[\text{SO}_3]/([\text{SO}_3] + [\text{EO}_x]) = \text{const}$, а во второй серии $[\text{M}_2\text{O}]/([\text{SO}_3] + [\text{EO}_x]) = \text{const}$, где EO_x и M_2O — соответственно оксиды-стеклообразователи и оксиды-модификаторы.

В стеклах на основе системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{SO}_3$, где область стеклообразования наименьшая из изученных и содержание SO_3 не превышает 7 мол. %, сигналы ЭПР от сернокислородных ПМЦ не обнаружены, а наблюдаются только сигналы от кремнекислородных ПМЦ.⁵⁸ В спектрах ЭПР сульфатноборатных и сульфатнофосфатных стекол, наряду с сигналами от боро- и фосфорнокислородных ПМЦ, наблюдаются сигналы, от сульфатной составляющей анионного мотива стекла.^{54, 55, 58}

В спектрах ЭПР бинарных щелочноборатных и щелочно-сульфатноборатных стекол,⁵⁵ составы которых попадают в центр области стеклообразования, наблюдаются сигналы, характерные для облученных щелочноборатных стекол: BO_3^- ($g_1 = 2.002$, $g_2 = 2.011$, $g_3 = 2.034$), BO_4^- ($g_{\text{ср}} = 2.012$ в стеклах, содержащих более 20 мол. % Na_2O). В спектрах сульфатноборатных стекол, составы которых находятся на границе области стеклообразования, кроме этих сигналов, фиксируется также сигнал от ПМЦ (SO_4^-) (аналогичный сигнал наблюдается в облученных растворах H_2SO_4).³ Образование ПМЦ (SO_4^-) в указанной области составов можно связать с протеканием процессов химической дифференциации, ведущей к формированию микрообластей, обогащенных сульфатом натрия. Этот вывод подтверждается также данными, полученными при изучении термообработанных стекол методом электронной микроскопии.⁵⁵

В области магнитных полей, соответствующих $g < g_e$, для сульфатноборатных стекол,⁵⁷ составы которых попадают в центр области стеклообразования, был зарегистрирован сигнал электронного центра, термическое поведение которого отличается от ПМЦ (BO_4^-) или ПМЦ (SO_4^-). Этот

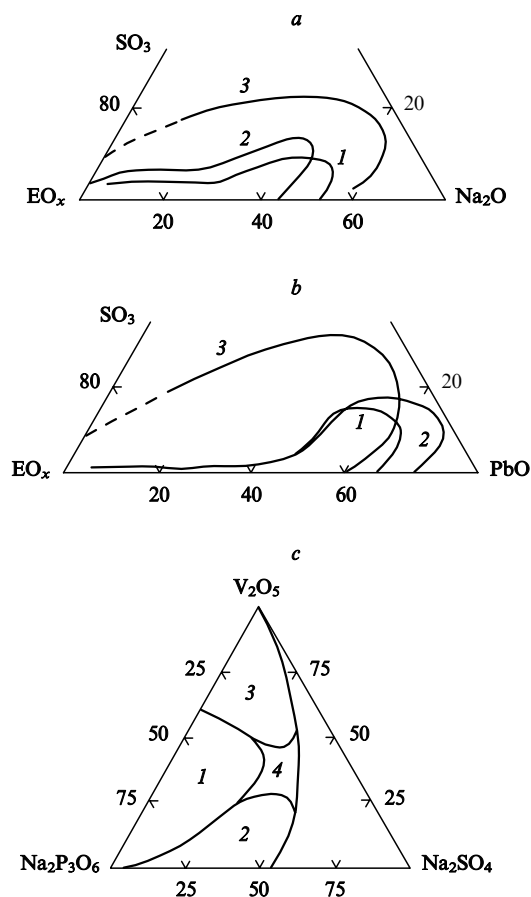
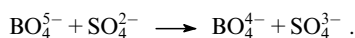


Рис. 6. Области стеклообразования в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{EO}_x-\text{SO}_3$ (a), $\text{PbO}-\text{EO}_x-\text{SO}_3$ (b) и $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_6-\text{V}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{SO}_4$ (c). $\text{EO}_x = \text{SiO}_2$ (1), B_2O_3 (2) и P_2O_4 (3).

ПМЦ отнесли к иону серы в АСО — S^{5+} . Он может образовываться в результате захвата электрона тетраэдром SO_4 , входящим в стеклообразующие цепи (для изолированного иона SO_4^{2-} захват электрона нехарактерен). По-видимому, в этом случае происходит перераспределение электронной плотности по смешанным боросернокислородным цепям между боро- и сернокислородными фрагментами по типу



Этот процесс служит причиной роста концентрации иона S^{5+} . Доводом в пользу этого предположения служит отсутствие ПМЦ (SO_4^{3-}) в облученных стеклах, составы которых лежат вблизи границы области стеклообразования, где вследствие химической дифференциации происходит распад цепей, содержащих SO_4 -полиэдры.

В спектрах ЭПР сульфатнофосфатных стекол в метафосфатной области составов наряду с известными сигналами от ПМЦ (PO_4^{2-}) и ПМЦ (PO_3^{3-}) наблюдается также сигнал от SO_4^- (см.⁵⁵). С увеличением доли сернокислородной составляющей анионного мотива стекла концентрация фосфорнокислородных ПМЦ падает, а SO_4^- растет. В ультрафосфатной области составов⁵⁴ при облучении стекол также образуются ПМЦ, связанные с разветвленными единицами и кольцевыми структурами типа $\text{P}_4\text{O}_{12}^{3-}$, а также SO_3^- с $g = 2.004$, образующийся при разрыве фосфорносернокислородных цепей под действием γ -радиации ($-\text{O}-\text{PO}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O}- \rightarrow -\text{O}-\text{PO}_2-\text{O}- + -\text{SO}_2-\text{O}-$). При переходе от ультрафосфатной к метафосфатной области составов концентрации SO_3^- и $\text{P}_4\text{O}_{12}^{3-}$ падают, а SO_4^- и PO_4^{2-} растут. Это связано с деполимеризацией сульфатнофосфат-

ной сетки. Очевидно, в ультрафосфатных стеклах существует единая фосфорносернокислородная сетка, а в метафосфатных — фосфорнокислородные цепи и изолированные сульфат-ионы. Такая интерпретация спектров ЭПР не противоречит теории перестройки Ван-Везера.⁶¹

В спектрах ЭПР облученных свинцовых сульфатсодержащих силикатных, боратных и фосфатных стекол при концентрации PbO более 30 мол.% наблюдается только один хорошо известный синглет от Pb^{3+} в области g_e и в высоких полях.^{53, 56, 58, 59} Стекла, содержащие 30 мол.% PbO и менее, могут быть синтезированы только в сульфатнофосфатной системе. Спектр ЭПР стекол, содержащих не менее 20 мол.% SO_3 или Na_2SO_4 , имеет сложный вид, он представляет собой наложение синглетов от ионов Pb^{3+} и SO_4^- .

В стеклах на основе систем $\text{PbO}-\text{SiO}_2(\text{B}_2\text{O}_3)-\text{SO}_3(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ сигналы от сернокислородных ПМЦ не зафиксированы, однако с ростом содержания сульфат-ионов форма линии Pb^{3+} претерпевает изменения, в частности, усиливается анизотропия g -фактора ($g_{\perp} = 2.004$, $g_{\parallel} = 1.955$), что связано с изменением структуры стекол. Об этом же свидетельствует и наличие максимумов на кривых зависимости концентрации (ширина линии ЭПР) иона Pb^{3+} — состав (рис. 7). Однако наличие в спектрах ЭПР только сигнала от SO_4^- указывает на то, что сульфат-ионы, ответственные за их образование в сетках свинцовых стекол, в основном автономны.

Влияние сульфат-ионов на радиационную стойкость ванадатных стекол было исследовано на примере псевдотройной системы $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_6-\text{V}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{SO}_4$ (см.⁶⁰). На рис. 6, c показана область стеклообразования в этой системе. Авторы работы⁶⁰ установили, что эту область можно разделить на четыре зоны в соответствии с характером и поведением образующихся в них ПМЦ. В первой зоне при 77 и 300 К наблюдается СТС от VO^{2+} с $g_{\perp} = 1.994$, $g_{\parallel} = 1.932$; $A_{\perp} = 9.0$ и $A_{\parallel} = 21.2$ мТл. Во второй зоне при 77 К также наблюдается СТС от VO^{2+} , но при 300 К в необлученных стеклах или при 77 и 300 К в γ -облученных стеклах регистрируется симметричный синглет с $g_{\text{cp}} = 1.957$ и $\Delta H = 2.5$ мТл. Спектры ЭПР третьей зоны при 77 К характеризуются плохо разрешенной СТС, а при 300 К — широкой линией с $\Delta H = 28$ мТл и $g_{\text{cp}} = 1.970$, сужающейся при увеличении содержания V_2O_5 от 50–60 до 90–100% до узкой асимметричной линии с $g_{\text{cp}} = 1.975$. В γ -облученных стеклах в этой зоне при 77 и 300 К наблюдается только асимметричный синглет. В четвертой зоне при 77 К наблюдается хорошо разрешенная СТС от VO^{2+} , а при 300 К — малоинтенсивная симметричная синглетная линия с $g_{\text{cp}} = 1.960$ и

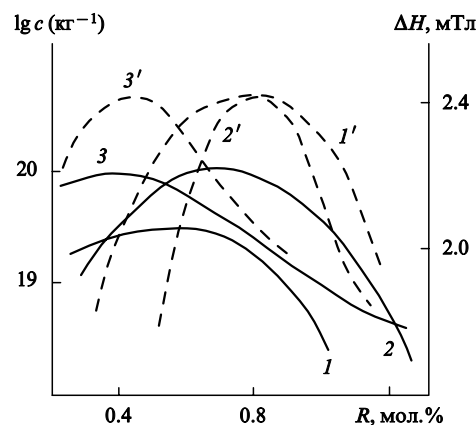


Рис. 7. Зависимость концентрации $[\text{Pb}^{3+}]$ (кривые 1–3) и ширины линии $\Delta H(\text{Pb}^{3+})$ (кривые 1'–3') от состава стекла $\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SO}_3$ ($R = [\text{PbO}]/([\text{P}_2\text{O}_5] + [\text{SO}_3])$, мол.%). Содержание SO_3 , мол.%: 0 (1), 10 (2), 20 (3).

$\Delta H = 2.0$ мТл. В γ -облученных стеклах при 77 и 295 К синглет с $g_{\text{ср}} = 1.960$ отсутствует, а наблюдается анизотропный синглет с $g_{\text{ср}} = 1.975$. Все эти изменения авторы связывают со структурой стекла. В первой зоне структурной основы стекла является фосфорнокислородная сетка, в которую могут быть встроены ванадиевокислородные тетраэдры, а в пустотах сетки размещаются ионы Na^+ , SO_4^{2-} , VO^{2+} . В третьей зоне преобладающей становится сетка из ванадиевокислородных цепей с тетраэдрически координированным ванадием. Во второй зоне имеется достаточно большое количество ионов VO^{2+} в октаэдрической координации с тетрагональным сжатием, а также ионы VO^{2+} , расположенные в пустотах структурной сетки в положении ионов-модификаторов. В четвертой зоне структура стекол является промежуточной — они состоят из фосфорнокислородных, ванадиевокислородных и смешанных цепей и сульфат-ионов.

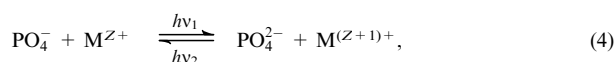
Рассмотренные в настоящем разделе работы наиболее ярко отражают принцип построения стеклообразной сетки на основе зависимости состав–структура и возможность исследования строения стекла методом ЭПР. Сравнивая различные стекла, можно заметить, что ход зависимостей состав–свойство более плавно изменяется в случае сульфатнофосфатных стекол, чем в случае силикатных и боратных. Такое различие можно связать с большей гомогенностью сульфатнофосфатных стекол. Сульфат-ионы повышают радиационную стойкость стекол. Некоторые химически и радиационно-стойкие свинецсодержащие стекла могут включать до 25 мол. % оксидов сульфатсодержащих отходов.

III. Электронная динамика в оксидных стеклах

1. Реакции обратимого электронного переноса, протекающие под действием света

Выше были описаны процессы гибели ионов в АСО при фотооблучении. Отмечалось, что фотоотжиг при использовании граничных фильтров приводит к частичному уничтожению как центров окраски (ЦО), так и парамагнитных центров (ПМЦ). Причем, с продвижением области пропускания граничного фильтра в УФ-область выжигаются более энергетически устойчивые ЦО и ПМЦ (т.е. центры, у которых энергия активации фотогибели больше), при этом кривые фотоотжига спрямляются в координатах $n/n_0 - \lg(t/t_0)$. К настоящему времени установлено, что если в γ -облученном стекле возникают ЦО с неперекрывающимися ПП, то возможен обратимый фотоперенос электрона между частицами, соответствующими таким ПП. С этой точки зрения наиболее перспективными оказались литий-, натрий-, калий-, барий- и алюмофосфатные стекла, поскольку после γ -облучения при 77 К в них образуются пары частиц $\text{PO}_4^{2-} - \text{M}^{Z+}$ (Z — аномальная степень окисления), у которых имеются неперекрывающиеся ПП. Действительно, у PO_4^{2-} $\lambda_{\text{max}} = 500$ нм, а, например, у ионов Ti^{2+} и Nb^{4+} $\lambda_{\text{max}} = 420$ и 650 нм соответственно.

Было установлено, что на этих радиационно-созданных ионах можно осуществлять обратимые фотопротекции типа



и таким образом переводить при фотовоздействии (в области ПП иона в АСО) неспаренный электрон с иона в АСО на ион PO_4^{2-} . Обратный процесс проводят, подвергая световому воздействию ион PO_4^{2-} (в области ПП с $\lambda_{\text{max}} = 500$ нм). В этом случае кинетические кривые также спрямляются в координатах $n/n_0 - \lg(t/t_0)$. Концентрация гибнущих ионов $[\text{PO}_4^{2-}]$ антибатно уменьшается с ростом концентрации образующихся ионов в АСО, например Ti^{2+} и Nb^{4+} , при этом $\Delta[\text{PO}_4^{2-}] = \Delta[\text{Ti}^{2+}]$ ($\Delta[\text{Nb}^{4+}]$). Парамагнитные частицы PO_4^{2-} , Ti^{2+} , Nb^{4+} особенно удобны тем, что за обратимыми

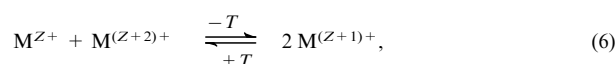
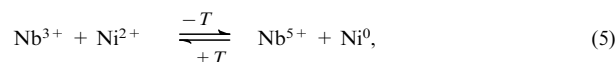
процессами с их участием можно следить как по оптическим спектрам, так и по спектрам ЭПР.

На количество циклов в подобных обратимых процессах влияет структура стекла, а также степень перекрывания края ПП иона в АСО с краем ПП фосфорного ион-радикала, возникающая при световом воздействии. Проведение большого количества циклов осложнено тем, что помимо ионов в АСО в стекле образуются кластерные частицы типа M_m^{n+} (где m и n равны 1, 2, 3, ...), которые также участвуют в фотоэлектронной динамике, создавая дополнительные каналы реакций и смазывая картину «идеальных» фотообратимых переходов между радиационно-индуцированными ЦО и ПМЦ. В случае фосфатных стекол с добавками Nb_2O_5 картина обратимых фотореакций «смазывается» еще и из-за того, что оксид ниобия формирует свою ниобийкислородную сетку, по которой может перемещаться электрон, выбитый при фотовоздействии из PO_4^{2-} . В обратных реакциях такой электрон уже, вероятно, не участвует. Возможно, по этой причине количество циклов для пары $\text{PO}_4^{2-} - \text{Nb}^{4+}$ намного меньше, чем для пары $\text{PO}_4^{2-} - \text{Ti}^{2+}$.

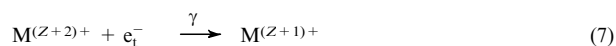
2. Реакции температурно-обратимого электронного переноса

В работе⁶² была предпринята попытка получить ионы металлов в АСО без воздействия ионизирующих излучений. Для этого литийвольфрам-, литийниобий- и литиймолибден-фосфатные стекла (ЛВФС, ЛНФС, ЛМФС) с добавками оксидов олова, титана, ванадия, молибдена, вольфрама и никеля синтезировали в восстановительных условиях. В готовом виде они имели интенсивную исходную («варочную») окраску. Методом ЭПР было установлено образование в них следующих ПМЦ: Nb^{4+} , Mo^{5+} , W^{5+} , Ti^{3+} , VO^{2+} , Ni^0 (см.⁶²). При этом интегральная интенсивность сигналов ЭПР приведенных ПМЦ при понижении температуры от 300 до 6 К увеличивалась на несколько порядков. Установлено, что в процессе понижения температуры происходит изменение параметров ЭПР уже существующих ПМЦ, что свидетельствует о структурных изменениях в сетке стекла, по крайней мере, в локальном окружении ионов в АСО. С понижением температуры для всех указанных стекол край фундаментального поглощения сдвигается в УФ-область оптического спектра на 5–10 нм, а для матричного ЛНФС при понижении температуры интенсивность ПП с $\lambda_{\text{max}} = 800$ нм уменьшается, а интенсивность ПП с $\lambda_{\text{max}} = 600$ нм увеличивается, т.е. наблюдается низкотемпературный термохромный эффект. Все процессы и параметры температурно-обратимы и с течением времени возвращаются к фиксированным для данной температуры значениям.

Авторы работы⁶² считают, что эти изменения связаны со стабилизацией-дестабилизацией (локализацией-делокализацией) электронных пар за счет незначительных локальных изменений в структурной сетке стекла. Понижение-повышение температуры приводит к реализации процессов переноса пары электронов и реакций диспропорционирования типа



где Z — степень окисления; M^{Z+} — ионы Nb^{3+} , Sn^{2+} , Ti^{2+} , V^{3+} , Mo^{4+} , W^{4+} , на которых за счет структурных особенностей полученных стекол локализуется пара электронов с противоположными спинами. На существование ионов $\text{M}^{(Z+2)+}$ в синтезированных стеклах однозначно указывает тот факт, что при воздействии γ -радиации при 300 К в этих стеклах протекают реакции восстановления типа



В пользу реакции диспропорционирования электронных пар (6), свидетельствует непрерывное нарастание концентрации ионов в АСО вплоть до 6 К (рис. 8).

Таким образом, в работе⁶² впервые была экспериментально обнаружена возможность протекания температурно-обратимых реакций переноса и диспропорционирования пары электронов в оксидных стеклах, т.е. так называемых Р_е-процессов и D²-реакций диспропорционирования, на существование которых в твердых телах указывалось в теоретических работах^{63–65}.

В работе⁶⁶ также однозначно доказывается возможность создания в процессе синтеза стекол D⁺- и D⁻-центров на ионах металлов переменной валентности, представляющих пары положительно и отрицательно заряженных дефектных центров, находящихся в зарядовом равновесии. На квантовом уровне D⁻-центра расположены два электрона, а на квантовом уровне D⁺-центра электроны отсутствуют. Причина дефектности этих центров описана в модели стеклообразных сред Стритта и Мотта.⁶⁵ Квантовые уровни D⁺- и D⁻-центров располагаются соответственно вблизи зоны проводимости и валентной зоны. В середине запрещенной зоны, согласно Стритту и Мотту, находится однократно заполненный неспаренным электроном уровень метастабильного D⁰-центра, который возникает при внешних воздействиях на стеклообразную среду в реакциях восстановления или окисления с участием D⁺- и D⁻-центров. В качестве D⁰-центра в описанных выше случаях выступают ионы в АСО. Дефекты D⁺, D⁻ и D⁰ на ионах переменной валентности в оксидных стеклах впервые были экспериментально обнаружены в работе⁶².

Важно отметить, что в ЛНФС, легированных оксидом олова, найдены дополнительные ПМЦ только от Nb⁴⁺; при легировании оксидом титана обнаруживаются ПМЦ как от Nb⁴⁺ и Ti³⁺, так и только от Ti³⁺, что зависит от состава стекла и условий варки; при легировании оксидами ванадия, молибдена и вольфрама найдены ПМЦ только от VO²⁺,

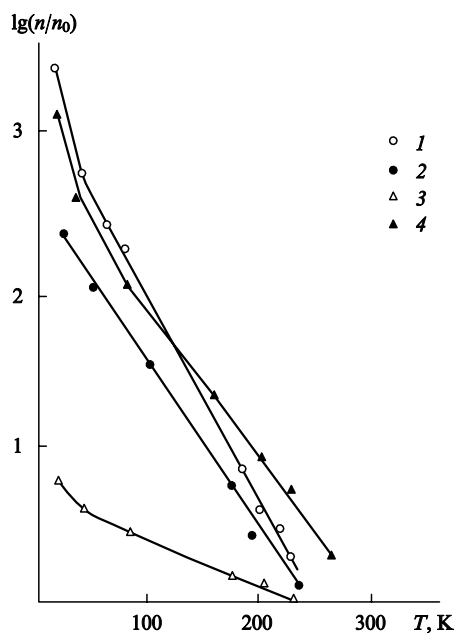


Рис. 8. Зависимость концентрации ПМЦ (Nb⁴⁺) от температуры в «матричном» ЛНФС (1) и в ЛНФС с добавками оксидов олова (2), ванадия (3), титана (4).

Кривая 4 — суммарная концентрация Nb⁴⁺ + Ti³⁺.

Mo⁵⁺ и W⁵⁺ соответственно. В системе ЛМФС, легированной оксидом вольфрама обнаружены ПМЦ (Mo⁵⁺) и ПМЦ (W⁵⁺), причем соотношение концентраций Mo⁵⁺ и W⁵⁺ зависит от состава стекла и условий варки. От этих условий зависят выходы всех ионов при понижении температуры. Очевидно, что в определенных условиях протеканию D²-реакций диспропорционирования предшествует Р_е-процесс переноса электронной пары с Nb³⁺ на V⁵⁺, Mo⁶⁺, W⁶⁺, Ti⁴⁺ с последующим образованием V³⁺, Mo⁴⁺, W⁴⁺, Ti²⁺ и далее ионов V⁴⁺, Mo⁵⁺, W⁵⁺, Ti³⁺. В этих стеклах не наблюдается образования Nb⁴⁺, т.е. распаренные электроны не реагируют с легирующей добавкой. Это, вероятно, пример акцептирования пары электронов и дальнейшего акцептирования распаренных электронов на более сильном акцепторе.

Если в стекла вводятся легирующие добавки, приводящие к образованию ионов металлов, обладающих более слабыми по сравнению с V⁵⁺, Mo⁵⁺, W⁵⁺ и Ti⁴⁺ акцепторными свойствами, то наблюдается образование только Nb⁴⁺. Однако по нарастанию концентрации этого иона с понижением температуры можно судить о влиянии введенных добавок на процессы захвата электронов, образовавшихся после распада электронных пар. На рис. 9 приведена зависимость концентрации ионов Nb⁴⁺ при 77 К в ЛНФС от вида легирующих добавок (оксидов серебра, цинка, индия, олова, сурьмы, галлия, германия), которые могут приводить к образованию иона в АСО с соответствующей степенью окисления Z. Добавки вводились в процессе варки в количестве 3 мол.%. Ход зависимости Δ[Nb⁴⁺] — Z совпадает с ходом зависимостей A_i/A_i⁽⁰⁾ — Z и E_{λmax} — Z, полученных при γ-облучении щелочнофосфатных стекол. Очевидно, что после распада парно-электронных образований на одноэлектронные, легирующие металлы вступают с ними в окислительно-восстановительные реакции с образованием ионов в АСО, как и при воздействии γ-радиации.

Поскольку в ЛНФС оксид ниобия служит стеклообразователем, формирующим сетку стекла с присущими стеклу микрополостями, каналами и порами, то можно предположить протекание поверхностных реакций диспропорционирования, сопровождающихся поверхностным транспортом пар электронов к более сильным акцепторам с образованием ионов в АСО. Естественно, имеется вклад в этот процесс и от реакций диспропорционирования, протекающих внутри структурных единиц стекла.

Для выяснения механизма явления обратимого низкотемпературного диспропорционирования (ОНД) и причин стабилизации определенной концентрации элементов в АСО

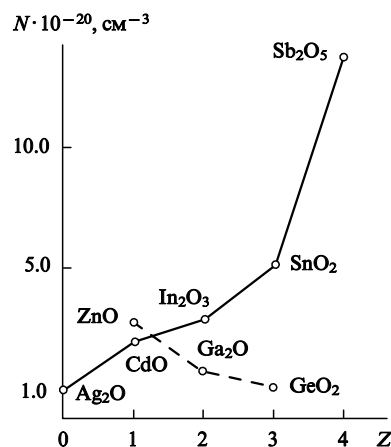


Рис. 9. Зависимость выхода ионов Nb⁴⁺ при 77 К в ЛНФС с легирующими добавками металлов, образующих соответствующие ионы в АСО (введены в виде оксидов в количестве 3 мол.%).

при фиксированной температуре были проведены следующие эксперименты. В качестве модельных объектов рассматривались ЛНФС (далее об этом стекле будем говорить как о «матричном ЛНФС») и ЛНФС с добавками оксидов титана, олова, ванадия, содержащих атомы Nb, Li, P и M(Sn, Ti, V) в концентрациях $(1-4) \cdot 10^{21}$, $(4-8) \cdot 10^{21}$, $(1-3) \cdot 10^{22}$, $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Эти стекла имели интенсивную исходную («варочную») окраску из-за восстановительных условий синтеза. Количество ПМЦ определялось по спектрам ЭПР, записанным в режиме интегрирования.⁶⁶ В этом случае возникает до 10^{21} см^{-3} ПМЦ.

Из рис. 8 видно, что энергия активации процесса нарастания концентрации элементов в АСО зависит от температуры $E = f(T)$. Увеличение концентрации ионов в АСО (Nb^{4+} , Ti^{3+} и т.п.) обусловлено несколькими процессами, у которых возможен разброс по энергетическим параметрам, обусловленный статистическим распределением исходных ионов переходных металлов в матрице стекла. Этими процессами могут быть: распад парноэлектронных образований (формально обозначаемых Nb^{3+} , Ti^{2+} , Mo^{4+} , W^{4+} и т.д.); стабилизация «отдельных» электронов (под этим термином здесь и далее понимаем «обменные» электроны, участвующие в обменных процессах, и свободные электроны матрицы стекла). Эти процессы завершаются образованием стабильных при данной температуре ионов в АСО — Nb^{4+} , Ti^{3+} и т.д.

Чтобы оценить вклады в эффект ОНД (в образование АСО Nb^{4+} , Ti^{3+} и т.д.) от стабилизации «отдельных» электронов и от электронов, возникающих при распаде парноэлектронных образований, были сняты (четырёхэлектродным методом) кривые проводимости от температуры на постоянном токе матричного ЛНФС и ЛНФС, легированного оксидами ванадия, титана, олова (рис. 10). Действительно, поскольку электропроводность изменяется вплоть до низких (200 К) температур, то помимо термостимулированной проводимости электронов и дырок, описываемой зависимостью $\sigma = \sigma_0 \exp(\Delta E/kT)$, где $\Delta E = E_c - E_F$ для электронов и $\Delta E = E_F - E_v$ для дырок (E_c , E_v , E_F — энергии края зоны проводимости, края валентной зоны и уровня Ферми соответственно), реализуется и прыжковый механизм про-

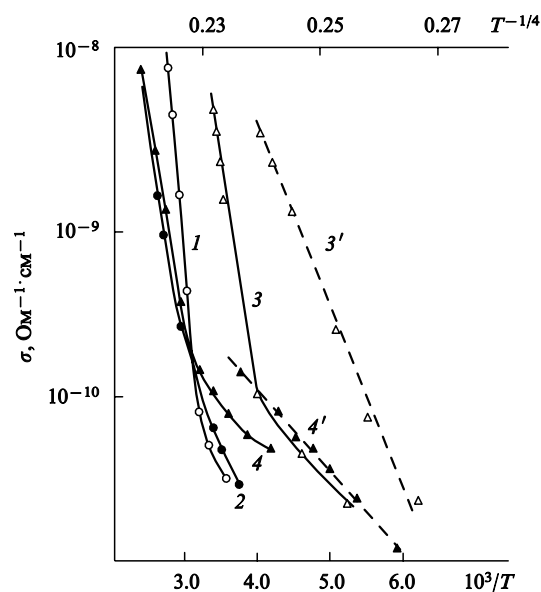


Рис. 10. Зависимость электропроводности от температуры в координатах $\sigma - 10^3/T$ (кривые 1–4) и координатах $\sigma - T^{-1/4}$ (кривые 3'–4') в «матричном» ЛНФС (1) и в ЛНФС с добавками оксидов олова (2), ванадия (3, 3') и титана (4, 4').

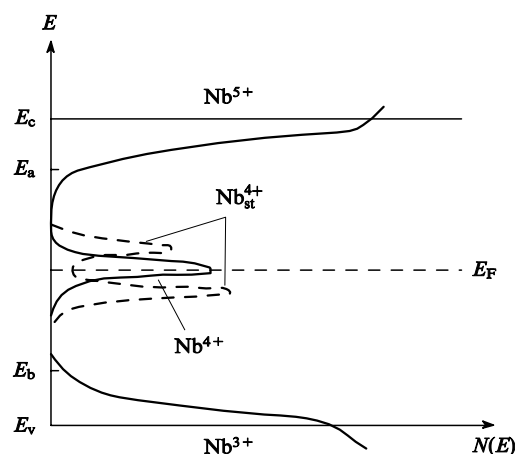


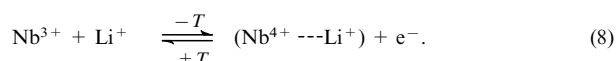
Рис. 11. Схема плотности электронных состояний на ионах в ЛНФС при низких температурах (пунктиром показан возможный энергетический спектр ионов ниобия, интеркалированных катионами Li^+).

димости, когда в соответствии с пространственным и энергетическим расстояниями между отдельными ловушками термически активированные носители заряда туннелируют от одной ловушки к другой по энергетическим уровням в хвостах зон (в интервалах энергий $E_c - E_a$ и $E_b - E_v$, см. рис. 11).

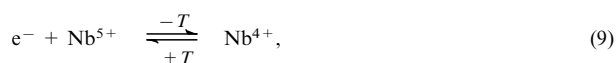
Реализуется, вероятно, и третий механизм переноса заряда, заключающийся в «прыжках» переменной длины по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. Для такой проводимости Мотт⁶⁷ установил соотношение $\sigma = \sigma_1 \exp[-(T_0/T)^{1/4}]$. При низких температурах в рассматриваемых стеклах реализуется именно моттовская температурная зависимость проводимости (рис. 10). Оценочные значения количества электронов проводимости (численно совпадающих с концентрацией «отдельных» электронов) для указанных стекол равны $10^6 - 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Это на много порядков меньше интегрального количества ионов в АСО (Nb^{4+} , Ti^{3+}), возникающих при понижении температуры в тех же самых стеклах по эффекту ОНД. Отсюда становится очевидным, что вклад процессов стабилизации обменных и свободных электронов в образование АСО весьма незначителен. Наблюдаемые АСО в основном возникают в результате реакций диспропорционирования парноэлектронных образований типа (6). Кроме того, проводимость стекол увеличивается на несколько порядков при введении оксидов переходных металлов (рис. 10), а проводимость на постоянном токе зависит от времени. Отсюда можно утверждать о наличии вклада катионного каркаса в проводимость данного класса стекол и, соответственно, о наличии в этих стеклах подвижного катионного каркаса.

В работе⁶⁶ установлено, что в ЛНФС с постоянным соотношением $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{P}_2\text{O}_5$ выходы Nb^{4+} и Ti^{3+} зависят от количества катионов лития, поскольку концентрации $[\text{Nb}^{4+}]$ и $[\text{Ti}^{3+}]$ проходят через максимум при определенном значении концентрации $[\text{Li}^+]$ и падают до нерегистрируемых величин с уменьшением последней. Все это заставляет предположить влияние подвижного катионного ансамбля на процесс распаривания парноэлектронных образований на Nb^{3+} и на последующую стабилизацию иона ниобия в АСО — Nb^{4+} . Вероятно, катионный ансамбль стимулирует реакцию (6) и стабилизирует возникающие АСО по следующему многостадийному механизму.

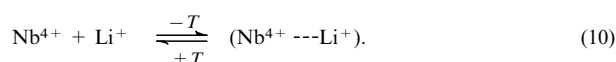
На первой стадии происходит распаривание электронной пары у катиона Nb^{3+} и стабилизация Nb^{4+} катионом лития



Высвободившийся неспаренный электрон вступает в реакцию с Nb^{5+}



образующийся Nb^{4+} в свою очередь стабилизируется катионом лития



Таким образом, если под Nb^{3+} , Nb^{4+} , Nb^{5+} , Ti^{2+} и т.д. понимать кластерные кислородсодержащие образования, включающие данный ион в соответствующей степени окисления, и считать, что катионы лития находятся в сфере этого кластера и, вероятно, связаны с ионами металлов (титана, ниобия и т.д.) через кислородные мостики, то формально $\text{Nb}_{\text{st}}^{4+} = (\text{Nb}^{4+} \cdots \text{Li}^+)$. Стабильный ион $\text{Nb}_{\text{st}}^{4+}$ уже фиксируется методом ЭПР (собственно, только $\text{Nb}_{\text{st}}^{4+}$ и возможно «прямо» фиксировать методом ЭПР). Таким образом, температурно-обратимое высвобождение — захват катионов из мелких в глубокие энергетические ловушки — стабилизирует возникающие АСО и стимулирует реакцию диспропорционирования (6). При этом, безусловно, происходят изменения зарядовой плотности в локальном пространстве вблизи иона в АСО.

Очевидно, что катионный ансамбль влияет и на проводимость стекол, поскольку интеркаляция стекла литием изменяет энергетические уровни всех имеющихся в нем ионов (расщепляет, сдвигает и т.д., см. рис. 11). Перенос электронов и дырок при низких температурах осуществляется уже по системе интеркалированного литием стекла, т.е. стекла с уже измененными энергетическими уровнями ионов и их количественным соотношением.

Таким образом, можно считать, что эффект ОНД связан с определяющей ролью катионного каркаса в стабилизации АСО и вследствие этого с реализацией процессов диспропорционирования (6). Катионный каркас определяет соотношение концентраций ионов $\text{Nb}^{3+}/\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^{5+}$. Однако при полученных концентрациях $[\text{Nb}^{4+}] = N = 10^{21} \text{ см}^{-3}$ величина $NZ_{\text{в}} < 0.25$ ($Z_{\text{в}}$ — боровский радиус Nb), т.е. по критерию Мотта⁶⁷ металлизация этой стеклообразной системы еще не достигнута.

3. Образование ионов в АСО в результате механохимического воздействия

Из сказанного выше следует, что неспаренные электроны, образующиеся при различных видах воздействия на твердое тело (γ -радиация, фотовоздействие, термовоздействие), ведут себя в химическом плане по единой схеме, создавая в матрице стекла ионы в АСО. Следовало ожидать, что и при механическом воздействии на описанные выше стекла должны возникать ионы в АСО. В работе⁶⁸ отмечалось, что при расколе кристалла LiF выбрасываются атомы F. Одна из гипотез, выдвинутая для объяснения эмиссии атомов F, заключается в том, что при расколе кристалла LiF протекают реакции переноса электрона по схеме: $F_{\text{в}}^- \longrightarrow F + e^-$, $\text{Li}^+ + e^- \longrightarrow \text{Li}$, где $F_{\text{в}}^-$ — это колеблющийся ион F^- , который колебательно возбуждается сразу после разрыва связей в устье механической трещины. Если амплитуда этих колебаний достигает 0.75 величины параметра решетки, то происходит разрыв химической связи по указанной схеме. В литературе описаны также механизмы дислокационного возбуждения электронной подсистемы твердого тела, когда при столкновении дислокаций или при их выходе на поверх-

ность поры (или трещины) в твердом теле образуются электроно-дырочные пары.^{69,70} Столкновение дислокаций или их выход на поверхность сопровождается мощным акустическим излучением, т.е. колебательным возбуждением атомов. Если амплитуда колебаний атомов превышает названную выше границу, то происходит образование электроно-дырочной пары. Очевидно, что дальнейшая схема элементарных химических актов при механическом разрушении твердого тела должна включать реакцию (2) (реакция образования ионов в АСО).

Авторы данного обзора провели эксперименты по механическому воздействию в шаровой мельнице на натрийсиликатные (НСС) и натрийборатные стекла (НБС) при 77 К. Методом ЭПР установлено, что в НСС с оксидами кадмия, олова, таллия и свинца образуются ионы Cd^{1+} , Sn^{3+} , Pb^{3+} . Отношение $A_i/A_i^{(0)}$ для этих ионов равно 0.64, 0.35, 0.55 и 0.48 соответственно. Видно, что зависимости $A_i/A_i^{(0)} - Z$ для ионов в АСО, полученных в результате механического воздействия и при γ -облучении при 77 К имеют одинаковый вид.

После механического воздействия на НБС в шаровой мельнице при 77 К были обнаружены только слабые сигналы от ПМЦ (BO_4^{4-}). Вероятно, что ионы в АСО в этих стеклах образуются в столь незначительных количествах, что зафиксировать их методом ЭПР невозможно.

Эти данные хорошо согласуются с приведенными выше представлениями о строении неорганических стекол и моделью колебательного образования электроно-дырочных пар в стекле при механическом воздействии. Действительно, борный ангидрид в стеклах образует, как правило, линейные цепи с малым сопротивлением деформированию, в то время как силикатные стекла состоят из трехмерных сеток с высокой жесткостью.⁷¹ Естественным, чем прочнее стекло, тем большее механическое напряжение приводит к его разрушению и тем большие по амплитудно-частотным характеристикам колебательные процессы должны возникать в них. Отсюда ясно, что в силикатных стеклах должны более интенсивно идти процессы образования электроно-дырочных пар и, соответственно, ионов в АСО. Это хорошо согласуется с приведенными экспериментальными результатами.

4. Роль металлов в АСО при зародышеобразовании в стекле

Процессы образования кристаллической фазы из стекол и расплавов — одна из важных проблем в теории и практике стеклообразного состояния. Они играют ключевую роль при получении кристаллических эмалей, глазурей, при целенаправленном коллоидном окрашивании стекол, при получении ситаллов, фотоситаллов, фотохромных стекол, существующих как в аморфном, так и в кристаллическом состоянии. Теоретические основы этих процессов были сформулированы Колмогоровым⁷² и получили дальнейшее развитие в работах^{73–81}. Однако постадийное молекулярно-химическое исследование механизма процесса образования кристаллической фазы практически не развивалось. Во всех этих работах рассматривались только начальные и конечные продукты. О роли реакций диспропорционирования не было сказано ни слова.

Создание коллоидной и кристаллической фаз можно условно разбить на три стадии: 1) образование атомарных центров, 2) образование молекулярных агрегатов и 3) формирование коллоидных и кристаллических включений. Часто первые две стадии объединяют в одну — образование зародышей, а ко второй относят рост кристаллов и коллоидов.

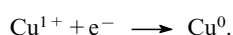
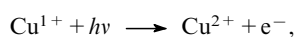
Для получения зародышей в фотоситаллы и фотохромные стекла вводят фото- и термосенсибилизаторы, а также светочувствительные металлы. Фотосенсибилизаторами чаще всего выступают соединения Ce, Sm и Pr, т.е. тех

элементов, которые легко отдают электрон при воздействии света, например, по реакции

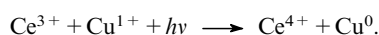


Длина волны действующего света зависит от природы и свойств как фотосенсибилизатора, так и матричного стекла. К термовосстанавливающим сенсибилизаторам относятся металлы Sn, Sb, Pb и т.д., малые количества которых (0.02–1.5%) усиливают способность светочувствительного металла образовывать зародыши в процессе тепловой обработки стекла, уменьшают время облучения.

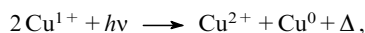
К светочувствительным металлам в основном относят Cu, Ag, Au, Pt. Термосенсибилизаторы способны восстанавливать ионы светочувствительных металлов уже при варке стекла. В этом случае при воздействии света идут реакции



Атомарные медь, золото, серебро и т.д. при прогреве до определенной температуры образуют коллоидные и кристаллические фазы. Добавленный в стекло церий позволяет увеличивать выходы Cu^0 , Ag^0 , Au^0 за счет протекания реакции



Светочувствительные металлы могут выступать как самосенсибилизаторы



где Δ — выделяющаяся избыточная энергия. Аналогичным образом действует на эти стекла и жесткое излучения, т.е. действие γ -радиации также создает предпосылки зародышеобразования.

В расплаве стекла может происходить самопроизвольная (гомогенная) кристаллизация. Траектория процесса образования зародышей на микроколичественном уровне в этом случае дана Вейлем,^{77,78} который связывает их возникновение с дефектами или с асимметричными группировками. По его мнению, «асимметрию» вызывает диспропорционирование (не электронное) сил связи, которое понижает энергетический барьер образования центров кристаллизации. Бережной⁷⁹ считает, что «возникновение центров спонтанной кристаллизации в сложных стеклах связано с диффузной химической дифференциацией атомов и структурных групп, образующих скопления в виде областей, состав которых близок к составу выделяющихся кристаллов». Имеется и термодинамическое описание гомогенной кристаллизации.⁷³

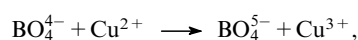
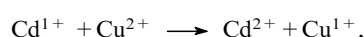
В теории гетерогенной (или каталитической) кристаллизации важную роль играют метастабильные зоны, необходимость смачивания катализатора кристаллической фазой, подобие кристаллических структур и межатомных расстояний в катализаторе и кристаллической фазе. Существенное влияние на этот процесс оказывают перемешивание, вибрация, ультразвук, электрические и магнитные поля, γ -радиация, воздействующие на переохлажденный расплав. В качестве катализаторов используются оксиды TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 , ZnO , Cr_2O_3 , V_2O_5 , NiO , Nb_2O_5 , WO_3 , MoO_3 . Выбор катализатора зависит от состава и свойств расплава стекла.

Турбул⁸⁰ вывел уравнения для расчета скорости образования центров кристаллизации для случая гетерогенной кристаллизации. После чего были установлены правила выбора катализаторов:⁸¹ легкая растворимость катализатора в стекломассе при температуре варки (и выработки) и ограниченная растворимость в стекле при низких температурах; низкая свободная энергия активации образования центров гомогенной кристаллизации из расплава при низких температурах, чему способствует низкая энергия на поверхностях растворенной и кристаллических фаз и высокая степень перенасыщения при охлаждении; низкая свободная

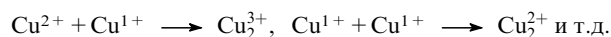
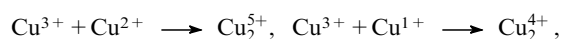
энергия активации процесса диффузии; низкая поверхностная энергия на границе между стеклом и кристаллом катализатора; близость параметров кристаллической решетки катализатора и выпадающей кристаллической фазы. Вейль,^{77,78} однако, отмечает еще и важность распределения химических связей внутри системы.

Из сказанного выше ясно, что в основном развивалось макроскопическое описание процессов зарождения и выделения кристаллических и коллоидных фаз из стекол. Роль ионов переменной валентности и ионов в АСО, а также молекулярно-химические представления, близкие к тем, что были рассмотрены выше при образовании кластеров металлов типа M_m^{n+} ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Ti}, \text{Bi}$), нигде не упоминались. Ни в одной из работ, рассмотренных в монографиях^{79,82,83}, не был отмечен тот факт, что только присутствие атомов, способных к диспропорционированию типа $\text{Bi}^{3+} - \text{Bi}^{5+}$, $\text{Ti}^{1+} - \text{Ti}^{3+}$, $\text{Cu}^{1+} - \text{Cu}^{3+}$, $\text{Pt}^{2+} - \text{Pt}^{4+}$, $\text{Ti}^{2+} - \text{Ti}^{4+}$, в сочетании с сенсибилизаторами из ионов в АСО является ключевым фактором начала процесса зародышеобразования.

Подтверждением сказанному служит процесс обратимого образования и распада коллоидных частиц Cu_m^{n+} , индуцируемый радиационно-полученными ионами в АСО, такими как Zn^{1+} , Cd^{1+} , Hg^{1+} , In^{2+} , Ti^{2+} , Sn^{3+} , Pb^{3+} , Sb^{4+} , Bi^{4+} (см.⁸⁴). Рассмотрим натрийалюмосиликатное стекло с добавками оксидов кадмия и меди. Методом ЭПР было установлено, что при радиационном воздействии на такое стекло возникают ионы Cd^{1+} и VO_4^{4-} . При прогреве до 150–200°C эти ионы практически исчезают. Дальнейший прогрев до 800°C ведет к образованию и гибели частиц коллоидной меди Cu_m^{n+} . Это говорит о том, что ионы Cd^{1+} и VO_4^{4-} не просто взаимно уничтожаются, а вступают в реакции окисления и восстановления с Cu^{2+}



в результате которых возникают дефекты D^- , D^+ в виде Cu^{1+} , Cu^{3+} . Именно пары таких ионов, идентифицированных по ПП с $\lambda_{\text{max}} = 570$ нм, являются предшественниками зародышей коллоидной меди. Действительно, вокруг дефекта D^+ должно быть значительное напряжение решетки, а дефект D^- весьма слабо взаимодействует с окружением, обладая при этом большой подвижностью. Это приводит к протеканию следующих возможных реакций:



Частицы Cu_2^{5+} , Cu_2^{4+} , Cu_2^{3+} , Cu_2^{2+} также можно формально считать за дефекты D^- , D^+ . Одни из них более подвижны, чем другие. Далее следуют реакции, при которых происходит увеличение числа атомов меди в одном зародыше с образованием частиц Cu_m^{n+} .

Распад коллоидных частиц Cu_m^{n+} при дальнейшем увеличении температуры осуществляется поэтапно. Об этом свидетельствует спад ПП с $\lambda_{\text{max}} = 570$ нм и возникновение ПП с $\lambda_{\text{max}} = 455$ нм, которая при дальнейшем росте температуры также исчезает. Последняя ПП принадлежит, вероятно, частицам с меньшим числом атомов меди или малым коллоидным частицам меди с включением атомов кадмия. Можно предположить, что распад Cu_m^{n+} связан с реакциями высокотемпературного диспропорционирования. Диаграмма данного процесса приведена на рис. 12. Этот процесс можно повторять много раз, начиная с радиационного индуцирования Cd^{1+} и VO_4^{4-} при 300 К.

Таким образом, имеет место следующая цепь превращений: низкотемпературные дефекты $\longrightarrow$ реакции диспропорционирования $\longrightarrow$ высокотемпературные продукты $\longrightarrow$ реакции диспропорционирования $\longrightarrow$ возврат к исходному состоянию. Для целенаправленного управления

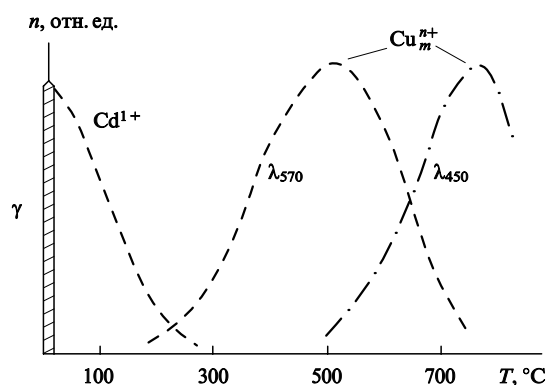
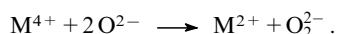


Рис. 12. Процессы нарастания и исчезновения ионов Cd^{1+} и кластеров Cu_m^{n+} после γ -облучения с последующим термоотжигом.

образованием зародышей кристаллической и коллоидной фаз в стеклах, стеклоподобных материалах, а возможно, и в керамике необходимо установить взаимосвязи в этой цепи. Проблему установления взаимосвязей можно решать только при детальном изучении всего набора ионов в стекле и электронной динамики между ними,⁸⁵ которая при реализации реакций диспропорционирования может быть сложной и затрагивать как металлы, так и кислород в оксидных стеклах. Например, реакции диспропорционирования типа D^2 могут иметь вид



Ионы и кластеры кислорода должны стимулировать ход реакций диспропорционирования.^{86–90} Очевидно, что исследования в данном направлении будут продолжаться.

IV. Заключение

Из приведенных в обзоре данных следует, что процессы стабилизации и обратной стабилизации-дестабилизации ионов металлов в АСО при локализации одного или двух электронов являются сложными процессами, охватывающими все стекло или стеклообразное твердое тело. Эти процессы связаны с электронно-колебательными, конформационными перестройками, переносом электронной плотности, сдвигом атомов и с изменением (обратимым или необратимым) локальной структуры стекла. Процессы электронного диспропорционирования сопровождаются химическими реакциями окисления-восстановления. Специфику этих процессов определяет структура стекла (геометрия сетки и особенности электронного строения).

В настоящее время наиболее распространена точка зрения, что боратные, германатные, силикатные и фосфатные стекла образуются из основных структурных единиц типа $\text{BO}_{3/2}$, $\text{BO}_{4/2}$, $\text{GeO}_{4/2}$, $\text{SiO}_{4/2}$, $\text{PO}_{4/2}$ (индексы 3/2, 4/2 подчеркивают, что атомы В, Ge, Si, Р связаны с сеткой стекла через три или четыре мостиковых атома кислорода), из которых в процессе синтеза формируются все более усложняющиеся структурные образования,^{91–98} т.е. моно-, ди- и олигомерные анионы, из которых в свою очередь возникают разнообразные макроанионы линейного $(\text{SiO}_3^{2-})_n$, слоистого (фило) $[\text{BO}_3/2(\text{O}^-)]_n^{2mn}$ и сетчатого (тексто) $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$ типа или кластеры с произвольным количеством атомов. Соответственно стекло можно рассматривать как пористое на молекулярном уровне твердое тело с огромной внутренней поверхностью, в каналах и порах которого находятся катионы-модификаторы, куда же выходят и свободные связи.^{38, 84}

Свободные химические связи и модифицированные структурные группы дают целый набор различных дефектов — донорных и акцепторных. Частота возникновения

подобных центров (дефектов) определяется свободной энергией процесса образования каждого из них. Вместе с тем стекло, если в нем отсутствуют введенные в процессе синтеза парамагнитные ионы, представляет собой диамагнитный объект. Если бы в процессе синтеза стекол могли возникать однократно заряженные положительные и отрицательные дефекты, то им должна соответствовать и высокая концентрация неспаренных электронов. Однако исследования методом ЭПР со всей очевидностью свидетельствуют о том, что их концентрация меньше 10^{15} см^{-3} и лишь различные внешние воздействия доводят ее до $10^{17} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ в аморфных Si и Ge.^{99, 100} Наличие однократно заряженных положительных и отрицательных дефектных центров также должно обуславливать заметную проводимость при низких температурах, но вклада такой проводимости до сих пор не обнаружено.⁸³

Эти противоречия получили объяснения в рамках теории химической связи, описывающей особенности электронного строения стекла. Существенный вклад в развитие этой теории внес Андерсон.¹⁰¹ Он указал, что в аморфных полупроводниках и стеклах существует тенденция к спариванию электронов с образованием стабильных состояний. Устойчивость парноэлектронных состояний обусловлена меньшей величиной энергии кулоновского отталкивания по сравнению с энергией электрон-фононного взаимодействия, при этом необходимо учитывать поляризуемость окружающей электроны решетки твердого тела. Позже Стриттом и Моттом,⁶⁵ а также Кастнером, Адлером и Фричем¹⁰² (почти одновременно) была развита теория о локализованных состояниях в стекле, которые представляют собой положительно и отрицательно заряженные дефекты (D^+ и D^- соответственно). По их утверждению, половина дефектов остается незанятой электронами и приобретает положительный заряд (D^+ -центр), а другая половина, вследствие заполнения ее парами электронов, имеет отрицательный заряд (D^- -центр). Эти работы позволили объяснить явление диамагнетизма стекла и линейный ход изменения молекулярной теплоемкости стекол при низких температурах.

Луковской и Гривс^{103, 104} развили эти представления для стеклообразного SiO_2 . Они доказали, что отрыв электрона от D^- -центра и присоединение возбужденного электрона валентной зоны к D^+ -центру приводят к образованию парамагнитного нейтрального D^0 -центра. С точки зрения квантовой химии все эти модели опираются на тот факт, что гетеролитический разрыв химических связей с образованием D^+ - и D^- -центров энергетически более выгоден, чем гомолитический разрыв связи, приводящий к возникновению центров с неспаренными спинами. Антисвязывающее состояние имеет электронную конфигурацию, которая описывается D^+ -состоянием, расположенным в запрещенной зоне ниже зоны проводимости, а D^- -состояние имеет полностью заполненную валентную электронную оболочку, не образует дополнительных связей и находится в запрещенной зоне выше валентной зоны. Чем меньше поляризация решетки от D^- -центра, тем сильнее эффект поляризации от D^+ -центра.

Все описанные выше модели с точностью до отдельных деталей описывают один и тот же эффект; их объединяют под одним названием — модель заряженных дефектных центров, которая «работает» все же с довольно упрощенными образованиями в стекле.⁸³ Более адекватную модель — модель квазимолекулярных дефектов — предложил Попов.¹⁰⁵ Она предполагает реализацию в стеклах многоцентровых многоэлектронных связей. С этой моделью перекликается модель Дембовского, развивающая теорию о «мягких» трехцентровых связях (из-за находящихся на них разрыхляющих электронов).¹⁰⁶ Очевидно, что распространение всех приведенных выше представлений на описание геометрической и электронной структуры стекла еще не завершено.

Если из общехимических положений предположить правомерность проведения аналогий между процессами структурного разупорядочения в стекле и реакциями диссоциации

типа $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ в водных средах,^{55, 101–105} то кислотно-основная концепция^{83, 107} в применении к оксидным расплавам и стеклам вполне соответствует представлениям об окислительно-восстановительном диспропорционировании с образованием D^+ - и D^- -центров. По этой концепции гетеролитический разрыв связей приводит к образованию дырочного центра D^+ на атоме кислорода, связанном с тремя атомами кремния — $^+\text{O}(\text{SiO}_{3/2})_3$, и парноэлектронного центра D^- на атоме кислорода, связанном с одним атомом кремния $\text{SiO}_{3/2}\text{O}^-$. В присутствии посторонних оксидов металлов картина возникновения дефектных центров изменяется — в качестве D^+ -центра вместо $^+\text{O}(\text{SiO}_{3/2})_3$ начинают выступать катионы металлов. Это положение в полной мере относится к остальным трем основным видам оксидных стекол — боратным, германатным, фосфатным.^{83, 107}

Моделирование реакций образования и стабилизации ионов в АСО на уровне локальных реакций с диспропорционированием электронной плотности по выделенным атомным центрам позволяет достаточно полно объяснить процессы стабилизации ионов и процессы переключения связей как при синтезе стекол, так и при различных физических воздействиях на них.¹⁰⁸ Более того, из приведенных в обзоре данных следует, что в стабилизации ионов в АСО в низкотемпературных стеклах ключевую роль играют водородные связи, благодаря которым формируется стеклообразная сетка. Роль «подвижного» катионного каркаса играют протоны, которые при присоединении неспаренного электрона к катиону металла занимают энергетически выгодные положения в его окружении, приводя к перераспределению электронной плотности за счет локальных реакций диспропорционирования.

Таким образом, учет структурных особенностей стекла, наличие свободных и многоцентровых связей, приводящих к изначальной локализации электронных пар, наличие подвижного катионного ансамбля, определяет последующие кооперативные процессы на основе реакций окисления-восстановления, единые по природе элементарного акта, приводящие к образованию и стабилизации ионов в АСО.

Литература

- А.К.Пикаев. *Сольватированный электрон в радиационной химии*. Наука, Москва, 1969
- Б.Г.Ершов, А.К.Пикаев. *Химия высоких энергий*, (1), 29 (1967)
- А.И.Александров, Б.Г.Ершов, А.К.Пикаев, В.И.Спицын. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 249 (1976)
- А.И.Александров. В кн. *Тез. докл. II Всесоюз. конф. молодых ученых по радиационной химии*. НИФХИ им. Л.Я.Карпова, Обнинск, 1975. С.62
- Б.Г.Ершов, А.И.Александров, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **279**, 1120 (1976)
- B.G.Ershov, A.I.Aleksandrov. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **10**, 327 (1977)
- А.К.Пикаев. *Современная радиационная химия. Т.1–3*. Наука, Москва, 1985–1987
- А.К.Пикаев, С.А.Кабакчи, И.Е.Макаров, Б.Г.Ершов. *Метод импульсного радиолиза и его применение*. Атомиздат, Москва, 1980.
- A.I.Aleksandrov, G.V.Ionova, B.G.Ershov. *Radiat. Phys. Chem.*, **13**, 199 (1979)
- Б.Г.Ершов, А.И.Александров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 743 (1978)
- Б.Г.Ершов, А.И.Александров, Н.Л.Сухов, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **242**, 1086 (1978)
- А.И.Александров, Б.Г.Ершов, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **254**, 907 (1980)
- А.И.Александров, Б.Г.Ершов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1187 (1982)
- Б.Г.Ершов, А.И.Александров, В.И.Спицын. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 768 (1982)
- Б.Г.Ершов, А.И.Александров. *Теоретич. и эксперим. химия*, **14**, 679 (1978)
- Б.Г.Ершов. *Успехи химии*, **50**, 2137 (1981)
- Г.В.Ионова, Б.Г.Ершов, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **288**, 1400 (1986)
- Н.Л.Сухов, И.Е.Макаров, Б.Г.Ершов. *Химия высоких энергий*, **12**, 375 (1978)
- Н.Л.Сухов, Б.Г.Ершов. *Химия высоких энергий*, **13**, 55 (1979)
- Н.Л.Сухов, Б.Г.Ершов, А.В.Акиншин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1440 (1984)
- А.В.Гоголев, И.Е.Макаров, А.К.Пикаев. *Химия высоких энергий*, **15**, 109 (1981)
- А.И.Александров, И.Е.Макаров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 249 (1987)
- В кн. *Химия и технология стекла и смол*. (Под ред. Н.М.Павлушкина). Стройиздат, Москва, 1983. С.430
- Д.И.Менделеев. *Основы химии*. С-Петербург, 1895. С.780
- А.А.Лебедев. *Тр. Государственного Оптического Института. Т. 8*. Петроград, 1921, № 10
- W.H.Zachariasen. *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3841 (1932)
- Г.Т.Петровский. *Вест. АН СССР*, **3**, 89 (1984)
- А.А.Бухарев, Д.Г.Галимов, К.Д.Тарзиманов, Н.Р.Яфаев. *Физика и химия стекла*, **8**, 200 (1982)
- Э.И.Абдрашидова, М.В.Артамонова. *Физика и химия стекла*, **5**, 369 (1979)
- С.М.Бреховских, Ю.Н.Викторова, Л.М.Ланда. *Радиационные эффекты в стеклах*. Энергоиздат, Москва, 1982
- А.А.Аппен. *Химия стекла*, Химия, Ленинград, 1970
- А.И.Александров, А.И.Прокофьев, Э.В.Шишменцева, Т.Ф.Евдокимова, С.Л.Краевский, Н.Н.Бубнов, В.Ф.Солинов. *Докл. АН СССР*, **284**, 1382 (1985)
- А.И.Александров, А.И.Прокофьев, З.И.Распертова, Н.Н.Бубнов, С.Л.Краевский, В.Ф.Солинов. *Докл. АН СССР*, **284**, 886 (1985)
- А.И.Александров, А.И.Прокофьев, З.И.Распертова, В.Ф.Солинов, Н.Н.Бубнов. *Докл. АН СССР*, **289**, 900 (1986)
- А.И.Александров, А.И.Прокофьев, Н.Н.Бубнов, З.И.Распертова, В.Ф.Солинов. *Докл. АН СССР*, **289**, 1144 (1986)
- А.И.Александров, А.И.Прокофьев, Н.Н.Бубнов, В.Ф.Солинов. *Докл. АН СССР*, **292**, 1414 (1987)
- А.И.Александров, А.И.Прокофьев, Н.Н.Бубнов, В.Ф.Солинов. *Докл. АН СССР*, **298**, 624 (1988)
- А.И.Александров, Н.Н.Бубнов, А.И.Прокофьев, В.Ф.Солинов. *Химическая физика*, **7**, 1114 (1988)
- В.Ф.Солинов, А.И.Александров, Э.В.Шишменцева, И.Е.Макаров, А.К.Пикаев. В кн. *Сб. тезисов «Совещание-семинар по радиационной химии»*. Мецниереба, Тбилиси, 1985. С.72
- В.Ф.Солинов, А.И.Александров, Э.В.Шишменцева, А.К.Пикаев, И.Е.Макаров, А.В.Блуденко. В кн. *VI Симпозиум по оптическим и спектральным свойствам стекол*. ЛГУ им. П.Стучки, Рига, 1986. С.168
- A.I.Aleksandrov, A.I.Prokofev, N.N.Bubnov, V.F.Solinson, *Abstracts of the 6th «Tihany» Symposium on Radiation Chemistry*. Balatons Zeplak, Hungary, 1986. P.1
- О.С.Македонцева, А.И.Александров, А.М.Зябнев. В кн. *VIII Всесоюз. совещ. по стеклообразному состоянию*. Наука, Ленинград, 1986. С.281
- А.И.Александров. В кн. *VIII Всесоюз. совещание по стеклообразному состоянию*. Наука, Ленинград, 1986. С.49
- А.И.Александров, А.И.Прокофьев, Н.Н.Бубнов, С.А.Зеленцова, Н.А.Парамонова, В.Ф.Солинов. В кн. *VI Всесоюз. конф. по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Ч.1*. ИФ АН ЛатвССР, Рига, 1986. С.111
- А.И.Александров, И.Е.Макаров, А.В.Блуденко, А.К.Пикаев, В.Ф.Солинов. В кн. *VI Всесоюз. конф. по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Ч.2*. ИФ АН ЛатвССР, Рига, 1986. С.350
- А.И.Александров, А.В.Блуденко, И.Е.Макаров, А.К.Пикаев, В.Ф.Солинов. *Химия высоких энергий*, **23**, 146 (1989)
- А.В.Блуденко, А.И.Александров, И.Е.Макаров, А.К.Пикаев. *Химия высоких энергий*, **26**, 499 (1992)
- A.Bishay. *J. Non-Crist. Solids*, **3**, 54 (1970)
- G.S.Meiling. *Phys. Chem. Glasses*, **14**, 118 (1973)

50. K.Kumata, K.Yamamoto, H.Namikawa. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **85**, 359 (1977)
51. Т.Д.Донская, А.И.Александров, В.М.Товмасын, Р.Я.Ходаковская, С.А.Петросян, В.Ф.Солинов. В кн. *VII Всесоюз. симпозиум по оптическим и спектральным свойствам стекол*. ГОИ, Ленинград, 1989. С. 181
52. А.С.Никифоров, В.В.Куличенко, М.И.Жихарев. *Обезвреживание жидких радиоактивных отходов*. Энергоатомиздат, Москва, 1984
53. С.В.Стефановский, А.И.Александров. *Физика и химия стекла*, **16**, 308 (1990)
54. С.В.Стефановский, А.И.Александров, А.К.Пикаев. *Физика и химия стекла*, **16**, 48 (1990)
55. С.В.Стефановский, А.И.Александров, А.К.Пикаев. *Физика и химия стекла*, **16**, 635 (1990)
56. С.В.Стефановский, А.И.Александров. *Физика и химия стекла*, **16**, 53 (1990)
57. С.В.Стефановский, А.И.Александров. *Журн. прикл. спектроскопии*, **54**, 242 (1991)
58. С.В.Стефановский, А.И.Александров. *Журн. прикл. спектроскопии*, **51**, 267 (1989)
59. С.В.Стефановский, А.И.Александров. *Журн. прикл. спектроскопии*, **53**, 121 (1990)
60. С.В.Стефановский, А.И.Александров. *Журн. прикл. спектроскопии*, **56**, 59 (1992)
61. Дж.Ван-Везер. *Фосфор и его соединения*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1962.
62. А.И.Александров, С.П.Ионов, Н.Н.Бубнов, А.И.Прокофьев, В.Ф.Солинов, Э.В.Шишменцева. *Докл. АН СССР*, **302**, 1130 (1988)
63. Б.Я.Мойжес, С.Г.Супрун. *Физика твердого тела*, **24**, 550 (1982)
64. С.П.Ионов, В.А.Кондратьев, В.С.Любимов. *Докл. АН СССР*, **227**, 329
65. R.A.Street, W.F.Mott. *Phys. Rev. Lett.*, **35**, 1293 (1975)
66. А.И.Александров, Н.Н.Бубнов, С.П.Ионов, А.И.Прокофьев. *Докл. АН СССР*, **311**, 1401 (1990)
67. Н.Мотт, Э.Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах. Т.1–2*. Мир, Москва, 1982
68. П.Ю.Бутиягин. *Успехи химии*, **63**, 1031 (1994)
69. В.С.Бойко, Р.И.Гарбер, А.М.Косевич. *Обратимая пластичность кристаллов*. Наука, Москва, 1991
70. В.Д.Назик. *Письма в ЖЭТФ*, **8**, 324 (1968)
71. Г.М.Бартенев. *Сверхпрочные и высокопрочные стекла*. Стройиздат, Москва 1974
72. А.Н.Колмогоров. *Изв. АН СССР. Сер. мат.*, 355 (1937)
73. В.З.Беленький. *Геометрико-вероятные модели кристаллизации*. Наука, Москва, 1980
74. М.Д.Бальмаков. *Физика и химия стекла*, **14**, 19 (1988)
75. В.Б.Бочкарев, М.П.Шипилов. *Физика и химия стекла*, **14**, 284 (1988)
76. В.Н.Филиппович, Т.А.Жуковская. *Физика и химия стекла*, **14**, 300 (1988)
77. W.A.Weyl. *J. Phys. Chem.*, **19**, 147 (1955)
78. W.A.Weyl, E.Q.Marboe. *Glass Ind.*, **4**, 549 (1962)
79. А.И.Бережной. *Ситаллы и фотоситаллы*. Машиностроение, Москва, 1966
80. D.Turnbull. *J. Chem. Phys.*, **20**, 411 (1950)
81. И.Гутцов. *Физика и химия стекла*, **1**, 431 (1975)
82. Р.Я.Ходаковская. *Химия титансодержащих стекол и ситаллов*. Химия, Москва, 1978
83. А.Фельц. *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела*. Мир, Москва, 1986
84. С.П.Ионов, А.И.Александров. *Переменная валентность и электронная динамика в оксидных стеклах. (Препринт ИАЭ-4788/9)*. ЦНИИАтоминформ, Москва, 1989
85. С.П.Ионов, В.С.Любимов. *Кинетика двухэлектронного переноса в конденсированных средах. (Препринт ИАЭ-4684/9)*. ЦНИИАтоминформ, Москва, 1988
86. S.Ram. *Phys. Status Solidi A*, **107**, 55 (1988)
87. P.Ganguly, M.S.Hende. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **37**, 5107 (1988)
88. T.Gerber, B.Himmel, Z.Wiss. Rostock. *Naturwiss. R., Wilhelm-Pieck-Univ.*, **36**, 14 (1987)
89. U.Koster. *Mater. Sci. Eng.*, **97**, 233 (1988)
90. S.Budurov, T.Spaso. *Mater. Sci. Eng.*, **97**, 361 (1988)
91. С.М.Бреховских, В.А.Тюльнин. *Радиационные центры в неорганических стеклах*. Энергоатомиздат, Москва, 1988
92. D.H.Griscom. *J. Non-Cryst. Solids*, **13**, 251 (1973/74)
93. N.H.Ray. *Inorganic Polymer*. Academic Press, London; New York; San Francisco, 1978
94. В.В.Тарасов. *Проблемы физики стекла*. Стройиздат, Москва, 1979
95. Д.С.Сандитов, Г.М.Бартенев. *Физические свойства неупорядоченных структур*. Наука, Новосибирск, 1982
96. Б.П.Тарасевич, Е.В.Кузнецов. *Успехи химии*, **56**, 353 (1987)
97. *Стеклообразное состояние. (Тр. III Всесоюз. совещания)*. Изд-во АН СССР, Москва; Ленинград, 1960
98. Л.И.Татарина. *Структура твердых аморфных и жидких веществ*. Наука, Москва, 1983
99. S.G.Agarwal. *Phys. Rev.*, **B7**, 685 (1973)
100. S.G.Bishop, U.Strom, P.C.Taylor. *Phys. Rev. Lett.*, **34**, 1346 (1975); **36**, 543 (1976)
101. P.W.Anderson. *Phys. Rev. Lett.*, **34**, 953 (1975)
102. M.Kastner, D.Adler, H.Fritzche. *Phys. Rev. Lett.*, **37**, 1504 (1976)
103. G.Lucovsky. *Philos. Mag. B*, **39**, 513 (1979); **41**, 457 (1980)
104. G.N.Greaves. *Philos. Mag. B*, **37**, 437 (1978); *J. Non-Cryst. Solids*, **32**, 295 (1979)
105. Н.А.Попов. *Письма в ЖЭТФ*, **31**, 437 (1980)
106. С.А.Дембовский. *Новые идеи в физике стекла*. ВНИИЭСМА, Москва, 1987
107. М.М.Шульц. *Физика и химия стекла*, **10**, 129 (1984)
108. А.И.Александров. В кн. *IV Всесоюз. совещание «Механизмы двухэлектронной динамики в неорганических материалах»*. ВНИИФТРИ, Москва-Черноголовка, 1989. С.10

STABILISATION OF IONS IN UNUSUAL OXIDATION STATES AND ELECTRON DYNAMICS IN OXIDE GLASSES

A.I.Aleksandrov, A.I.Prokof'ev, N.N.Bubnov

Institute of Synthetic Polymer Materials, Russian Academy of Sciences

70, Ul. Profsoyuznaya, 117393 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)420-2229

A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences

28, Ul. Vavilova, 117813 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-5085

The results of studies on the stabilisation of ions in unusual oxidation states in oxide glasses are summarised. Special attention is given to the connection of such ion stabilisation with the processes of electron density transfer, and to the disproportionation reactions. The effect of reversible low-temperature disproportionation on niobium, titanium, vanadium, molybdenum, tungsten ions etc. is treated. The formation of metal clusters in glasses is also shown to be connected with disproportionation. Bibliography — 108 references.

Received 3rd October 1995