

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И СТРУКТУРА ТИТАНОСИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ СОСТАВА Na_2O (Li_2O , K_2O)– SiO_2 – TiO_2

Г. Г. Кориневская, В. А. Муфтахов, М. В. Штенберг

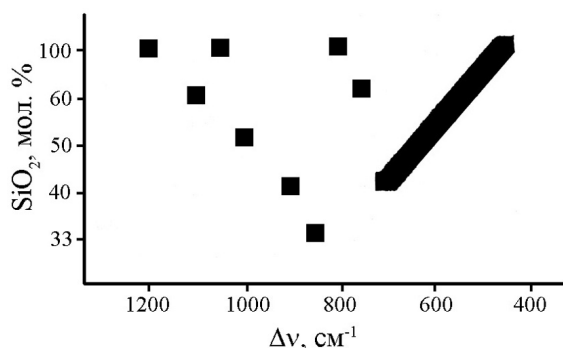
Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, galkor@mineralogy.ru

Особое внимание к оксидным системам обусловлено их свойствами, которые могут изменяться в широких пределах в зависимости от концентрации компонентов, температуры, давления и т.д. Актуальны теории на основе сведений о валентно-структурном состоянии катионов и анионов, а также законов их размещения в оксидных образованиях нанометрического размера, которые составляют основу оксидных конденсированных некристаллических систем [Шпак и др., 2003]. Силикатные расплавы и стекла, образующиеся при их охлаждении, представляют важнейший класс оксидных систем, которые выполняют большую роль как в природе (магматические расплавы), так и в различных отраслях промышленного производства. Понимание строения силикатных расплавов и стекол необходимо для оптимизации технологических процессов и направленного синтеза силикатных материалов с заданными свойствами [Быков и др., 2001]. Силикатные системы широкого диапазона составов изучались различными методами многими учеными (в частности, титаносиликатные системы исследовали Mysen В. О., Hanada Т., Henderson G. S., Farges F., Furukawa Т., McMillan P. F. и др.), но строгой качественной и количественной теории строения силикатных систем не разработано.

В данной работе с помощью рамановского спектрометра ДФС-24 с импульсным лазером ЛТИ-701 ($\lambda = 532$ нм, $P = 1$ Вт, частота модуляции – 8.7 кГц, длительность импульса на акустооптическом затворе – 2 мкс) исследовались модельные титаносиликатные системы состава $40\% \text{Na}_2\text{O}$ (Li_2O , K_2O)– $60\% \text{SiO}_2$ – $x\% \text{TiO}_2$, где $x = 0.5\%$. Цель исследований – выяснения влияния типа катиона-модификатора на строение титаносиликатных стекол.

Интерпретация наблюдаемых изменений в спектрах КР проведена исходя из деполимеризующего влияния модификаторов, при котором различные составы силикатов отвечают построению тетраэдров SiO_4 с одной (Q^1), двумя (Q^2), тремя (Q^3), четырьмя (Q^4) мостиковыми связями и с их отсутствием (Q^0). Объединенные общими вершинами за счет соединения друг с другом мостиковыми связями, кремнекислородные тетраэдры образуют различные структурные элементы: анионный мотив в кристаллических силикатах; беспорядочную сетку в стеклообразных; силикатные анионы в расплавленных силикатах.

Схема расположения полос в спектрах КР силикатных стекол в зависимости от содержания SiO_2 представлены на рис. 1. При анализе закономерностей изменения спектров КР стекол выделяются три области частот, в которых наблюдаются полосы комбинационного рассеяния [Быков и др., 2001]:



– область низких частот (400 – 700 cm^{-1}), где расположена полоса, связанная с симметричными валентными и частично деформационными колебаниями мостиков Si-O-Si и с увеличением степени полимеризации стекла ее частота увеличивается;

Рис. 1. Схема расположения полос в спектрах комбинационного рассеяния в зависимости от содержания SiO_2 .

– область средних частот (700 – 800 cm^{-1}), где расположена слабая полоса, интенсивность которой увеличивается с увеличением содержания SiO_2 и связана с

деформационными колебаниями мостиковых связей Si-O-Si в микрообластях стекол, структура которых близка к структуре стеклообразного SiO₂;

– область высоких частот (800–1200 см⁻¹), в которой расположено несколько сильно поляризованных полос с максимумами (850, 900, 950–980, 1050–1100 см⁻¹), интенсивность которых в зависимости от состава стекол закономерно изменяется и связаны с колебаниями немостиковых связей в различных структурных единицах (Q⁰, Q¹, Q², Q³).

КР спектры стекол натриевосиликатной системы (100-x) %Na₂O–x %SiO₂, при x = 0–60 % в зависимости от содержания катиона натрия представлены в работе [Мухитдинова, Януш, 1989]. В КР спектрах бесщелочных стекол не наблюдается поляризованных полос в высокочастотной области, а наблюдается только в низкочастотной области слабо разрешенный дублет с максимумами ~ 435 и 525 см⁻¹. Это связано с тем, что в структуре стеклообразного диоксида кремния отсутствуют немостиковые атомы кислорода. С ростом щелочности стекол структура дублета низкочастотной полосы сглаживается, а в дальнейшем переходит в хорошо разрешенную полосу, постепенно теряя асимметрию. При этом монотонное смещение положения в высокочастотную область от 410 до 650 см⁻¹ согласуется с гипотезой о постепенной деполимеризации кремнекислородного каркаса в результате хаотического распределения щелочных катионов, так и предположение о существовании дискретного набора близко расположенных линий, смещающих друг друга при изменении состава стекла [Мухитдинова, Януш, 1989]. В КР спектре стекла состава 40 %Na₂O–60 %SiO₂ наряду с низкочастотной полосой ~ 610 см⁻¹ появляются хорошо разрешенные полосы в высокочастотной области с максимумами около 950 и 1100 см⁻¹, характерные для этого состава и обусловленные колебаниями концевых группировок структурных единиц Q² и Q³ соответственно.

Также исследованы спектры КР стекол титаносиликатных систем с различным содержанием титана 40 %Na₂O–60 %SiO₂–x %TiO₂, где x = 0, 1, 5, 10, 20 % [Кориневская, Муфтахов, 2009]. Выявлено, что в беститановых спектрах КР, при взаимодействии оксидов щелочных металлов с диоксидом кремния в стеклах, происходит деполимеризация трехмерной сетки SiO₂, вследствие чего появляются структурные единицы Q³ и Q² [Быков и др., 2001]. Установлено, что, как и в бинарных силикатных системах, в спектрах титаносиликатных систем наблюдаются полосы в высокочастотной области 934–962 см⁻¹ и 1065–1100 см⁻¹, соответствующие колебаниям немостиковых связей в структурных единицах Q² и Q³ соответственно. Интенсивности данных полос уменьшаются с увеличением содержания титана, и происходит смещение их положения в низкочастотную область. С увеличением содержания титана в силикатных стеклах, полоса из низкочастотной области стекол (~ 601 см⁻¹) смещается в высокочастотную. При этом в спектрах КР наблюдается полоса в области 860–887 см⁻¹, интенсивность которой увеличивается при увеличении содержания титана и происходит смещение положения этой полосы в высокочастотную область. Это позволяет предположить формирование титаном своих структурных единиц, аналогично кремнию и выступать в роли конкурирующего катиона-сеткообразователя.

Общий характер изменения спектров КР стекол титаносиликатных систем состава 40 %M₂O–60 %SiO₂–5 %TiO₂ в зависимости от типа катиона-модификатора (M = Li⁺, Na⁺, K⁺) представлен на рис. 2. В беститановых щелочносиликатных стеклах с увеличением радиуса катионов-модификаторов в ряду Li⁺ → Na⁺ → K⁺ происходит смещение положения полосы в области 615–595 см⁻¹ в низкочастотную область. При этом полосы в высокочастотной области с максимумами 965–942 см⁻¹ (структурные единицы Q²) смещаются в низкочастотную область, а полосы с максимумами 1080–1100 см⁻¹ (структур-

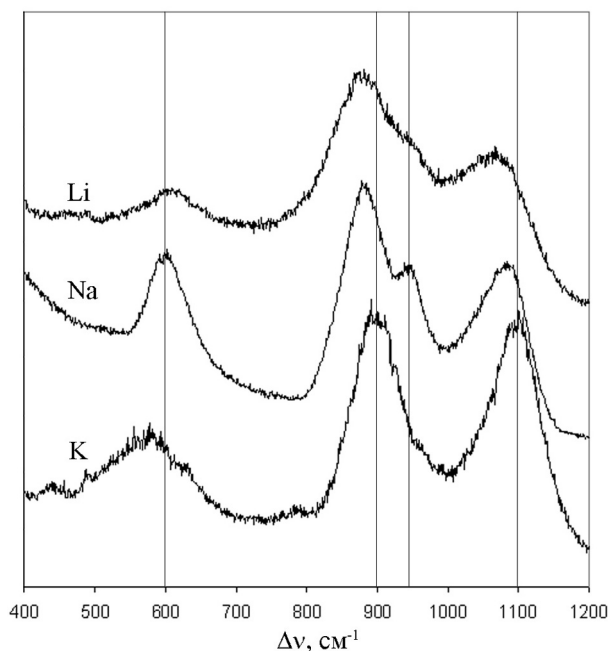


Рис. 2. Спектры КР титаносиликатных систем с различными типами катионов-модификаторов 40 %M₂O–60 %SiO₂–5 %TiO₂, где M = Li, Na, K.

наблюдается существенное изменение интенсивности полос в низкочастотной области практически без смещения их положения. Это можно объяснить деполимеризацией трехмерной сетки SiO₂ при взаимодействии оксидов щелочных металлов с SiO₂ и TiO₂, вследствие чего в высокочастотной области образуются структурные единицы Q², Q³ и титансодержащие структурные единицы. Катион-модификатор заметно влияет на формирование анионной структуры титаносиликатных систем, от типа которого зависит распределение немостиковых атомов кислорода в структуре стекол.

Авторы благодарны сотрудникам ИМин УрО РАН Е. В. Кориневскому, А. А. Осипову и сотруднику Киев. нац. ун-та им. Т. Шевченко В. Э. Сокольскому за помощь в исследованиях и консультации.

Литература

Быков В. Н., Анфилов В. Н., Осипов А. А. Спектроскопия и структура силикатных расплавов и стекол. Миасс: ИМин УрО РАН. 2001. 181 с.

Кориневская Г. Г., Муфтахов В. А. Структура титаносиликатных расплавов и стекол системы по данным спектроскопических методов. Уральский минералогический сборник. Миасс–Екатеринбург: УрО РАН. 2009. № 16. С. 190–195.

Шпак А. П., Сокольский В. Э., Смык С. Ю., Куницкий Ю. А. Структурные особенности расплавов оксидных систем. Киев: Академперіодика. 2003. 137 с.

Мухитдинова И. А., Януш О. В. Взаимодействие оксидов в стеклах натриевосиликатной системы по данным спектроскопии КР. Физика и химия стекла. 1989. Т. 15. № 1. С. 34–44.

ные единицы Q³) смещаются в высокочастотную область. Появившиеся при деполимеризации стекла немостиковые атомы кислорода стремятся распределиться равномерно в его структуре. Катионы с маленьким радиусом (Li⁺) по сравнению с крупными катионами (K⁺) обладают повышенной способностью связываться с тетраэдрами SiO₄, уже имеющие связи Si-O...M. Например, в беститановых стеклах системы Li₂O–SiO₂ тетраэдры Q² появляются, начиная с 8 % Li₂O, тогда как в стеклах системы K₂O–SiO₂ – только при 22 % K₂O [Быков и др., 2001]. При введении титана в эти системы (в ряду Li⁺ → Na⁺ → K⁺) максимумы полос в высокочастотной области (Q², Q³) и полосы в области 881–891 см⁻¹, связанная с колебаниями тетраэдров титана, смещаются в высокочастотную область. А полосы 615–592 см⁻¹ смещаются в низкочастотную область. При одинаковом содержании катионов-модификаторов