

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ $M_2O-SiO_2-TiO_2$ ($M \leq Na, K$) МЕТОДОМ КР СПЕКТРОСКОПИИ

Г. Г. Кориневская¹, В. А. Муфтахов¹, А. Д. Пивикова²

¹ – *Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, galkor@yandex.ru*

² – *Южно-Уральский Государственный университет, г. Миасс, funnygirl74@mail.ru*

Физико-химические свойства титаносиликатных систем и их структурные особенности определяются закономерностями образования титанатной и силикатной составляющей и их взаимодействием. Важно и структурное состояние титана в данных системах, который может изменять свое координационное число от 4 (тетраэдр) до 5 (полуоктаэдр) и 6 (октаэдр). Этим объясняется важность титана в изучении магматических процессов. Поэтому модельные титаносиликатные системы используются в экспериментальной минералогии и геохимии [Быков, 2001]. Большой интерес вызывает также возможность использования титаносиликатных стекол как перспективных материалов для волоконной оптики [Колташев, 2005].

Целью настоящих исследований является изучение структурной позиции титана в заданных системах методом спектроскопии комбинационного рассеяния.

Нами было изучено пять различных составов: $40Na_2O-0SiO_2-60TiO_2$; $40Na_2O-60SiO_2-0TiO_2$; $40Na_2O-30SiO_2-30TiO_2$; $40K_2O-30SiO_2-30TiO_2$; $20Na_2O20K_2O-30SiO_2-30TiO_2$. Образцы стекол получены методом твердофазного синтеза из карбоната натрия Na_2CO_3 и калия K_2CO_3 квалификации «хч», безводного аморфного кремнезема SiO_2 квалификации «чда» и диоксида титана TiO_2 квалификации «хч». Приготовленную шихту тщательно перемешивали в агатовой ступке со спиртом и высушивали. Затем плавил в тиглях (Pt) в силитовой печи до полной гомогенизации расплава при температуре 1473 К [Кориневская, 2009]. Спектры КР данных титаносиликатных систем регистрировали с помощью рамановского спектрометра ДФС-24 с импульсным неодимовым лазером ЛТИ-701 ($\lambda = 532$ нм, $P = 1$ Вт, частота модуляции – 8.7 кГц, длительность импульса на акустооптическом затворе – 2 мкс).

Спектры комбинационного рассеяния стекол систем заданного состава представлены на рисунке 1. В КР спектре (2) стекла состава $40Na_2O-60SiO_2-0TiO_2$ наряду с низкочастотной полосой в области $600-650$ cm^{-1} появляются хорошо разрешенные полосы в высокочастотной области ($950-1150$ cm^{-1}) с двумя максимумами, характерные для этого состава и обусловленные колебаниями немостиковых связей в структурных единицах Q^2 и Q^3 соответственно.

В спектрах КР стекол бескремниевых систем состава $40Na_2O-0SiO_2-60TiO_2$ (1) выявлено, что при взаимодействии оксидов щелочных металлов с диоксидом титана в стеклах происходит раскристаллизация стекла уже при температуре 293 К, что находит отражение в виде, достаточно многочисленных, узких, хорошо разрешенных полос в области $300-950$ cm^{-1} .

Установлено, что в спектрах КР трех- и четырехкомпонентных систем состава $40Na_2O-30SiO_2-30TiO_2$ (3), $40K_2O-30SiO_2-30TiO_2$ (5), $20Na_2O20K_2O-30SiO_2-30TiO_2$ (4) наблюдается доминирующая полоса в высокочастотной области $800-950$ cm^{-1} . Интенсивность данной полосы практически не изменяется с замещением катиона-модификатора в ряду $40Na \rightarrow 20Na_2O20K_2O \rightarrow 40K_2O$, но происходит смещение ее положения в высокочастотную область. Полосы, характерные для бескремниевых и беститановых систем, не проявляются на данных спектрах КР. Наблюдаются лишь полосы в виде небольшого плато в низкочастотной и в высокочастотной областях вблизи от основной полосы, которые изменяются незначительно.

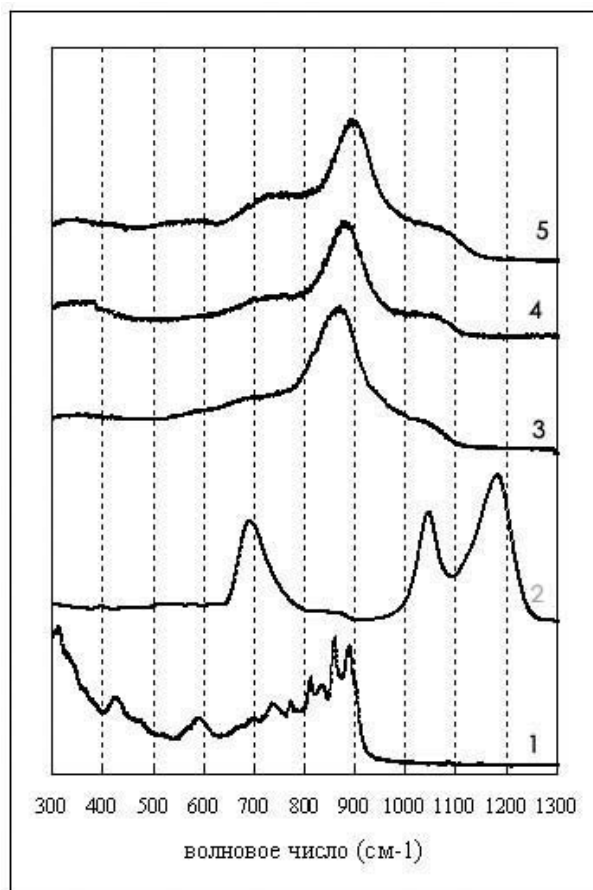


Рис. 1. Спектры КР стекол титаносиликатных систем состава: 1 – $40\text{Na}_2\text{O}-0\text{SiO}_2-60\text{TiO}_2$, 2 – $40\text{Na}_2\text{O}-60\text{SiO}_2-0\text{TiO}_2$, 3 – $40\text{Na}_2\text{O}-30\text{SiO}_2-30\text{TiO}_2$, 4 – $20\text{Na}_2\text{O}20\text{K}_2\text{O}-30\text{SiO}_2-30\text{TiO}_2$, 5 – $40\text{K}_2\text{O}-30\text{SiO}_2-30\text{TiO}_2$.

Полученные результаты позволяют предположить: 1. Полосы, выделенные на спектре (1) характеризуют только раскристаллизованные фазы. Изучение составов кристаллических фаз представляется дальнейшей задачей; 2. Позиции катионов-модификаторов (Na, K) в структурах изученных систем идентичны, а смещение пика от 850 до 900 см^{-1} можно объяснить их индивидуальными характеристиками. Титансодержащие структурные единицы в данной области, вероятно, представляют собой структуру со смешанным тетраэдрически-полуоктаэдрическим каркасом.

Литература

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

Колташев В. В., Лаптев А. Ю., Плотниченко В. Г., Соколов В. О., Гурьянов А. Н., Машинский В. М., Дианов Е. М. Экспериментальное и теоретическое изучение титаносиликатных стекол для волоконной оптики. М.: РАН НЦВО, 2005. С. 1–20.

Кориневская Г. Г., Муфтахов В. А. Структура титаносиликатных расплавов и стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ по данным спектроскопических методов // Уральский минералогический сборник. Миасс–Екатеринбург: Уро РАН, 2009. № 16. С. 190–195.