

# СОПОСТАВЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ СИЛИКАТОВ И ГЕРМАНАТОВ НАТРИЯ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Т. Н. Иванова<sup>1</sup>, О. Н. Королева<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> – Южно-Уральский Государственный Университет, г. Миасс, dom.79@mail.ru

<sup>2</sup> – Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, koroleva@mineralogy.ru

Силикатные расплавы относятся к важнейшему классу высокотемпературных оксидных систем и играют важную роль как в природе – магматические расплавы, так и в промышленности – шлаковые и стеклообразующие расплавы. Основной особенностью строения силикатных расплавов и их структурных аналогов, во многом определяющей их физико-химические свойства, является существование в них полимеризованных анионов различных размеров и форм, что в значительной степени ограничивает использование для их исследования методов рентгеновской дифракции. Эти анионы представляют собой разупорядоченные фрагменты кристаллических соединений, существующих в данных системах, строение которых зависит от вида центрального стеклообразующего катиона, типа и концентрации катионов-модификаторов, температуры и давления. Прямым структурным методом, позволяющим исследовать структуру расплавов непосредственно при высоких температурах является спектроскопия комбинационного рассеяния.

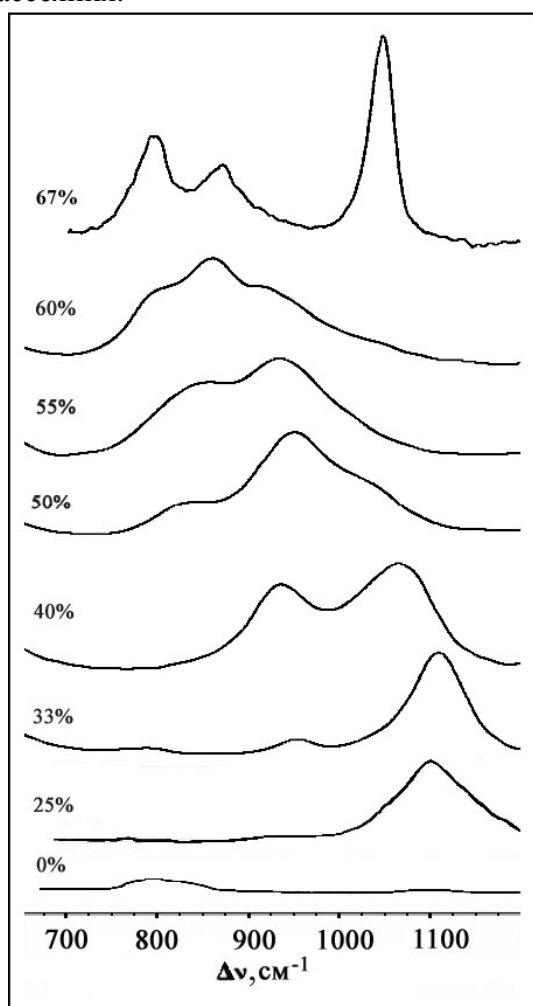


Рис. 1. Спектры КР расплавов системы  $x\%Na_2O \cdot (100-x)\% SiO_2$ , где  $x = 0, 25, 33, 40, 50, 55, 60, 67$ .

На рисунке 1 показаны изменения высокочастотной ( $800-1200\text{ см}^{-1}$ ) области спектров КР расплавов натриевосиликатной системы в зависимости от состава. В отличие от силикатных расплавов в спектре КР стеклообразного диоксида кремния не наблюдается интенсивных полос в высокочастотной области. При небольших добавках оксида щелочного или щелочноземельного металла в спектрах силикатных стекол появляется полоса с максимумом в области  $1050-1100\text{ см}^{-1}$ . С увеличением содержания оксидов-модификаторов интенсивность этой полосы увеличивается и достигает максимума в стекле стехиометрического состава дисиликата; одновременно появляется новая поляризованная полоса с максимумом в области  $930-950\text{ см}^{-1}$ . При дальнейшем увеличении концентрации оксида металла интенсивность первой полосы уменьшается, а второй – возрастает и достигает наибольшего значения в стекле состава метасиликата. Кроме этих двух полос в спектрах КР с повышенным содержанием катионов-модификаторов наблюдаются полосы в области  $900$  и  $850\text{ см}^{-1}$ . Их интенсивности максимальны при составах диорто- и ортосиликата соответственно [McMillan, 1984]. Следует отметить, что в

спектрах КР силикатных расплавов состава 67 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$  присутствует интенсивная полоса в области  $1050\text{ см}^{-1}$  соответствующая колебаниям ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Исследования силикатных стекол и расплавов методами спектроскопии комбинационного рассеяния показали, что строение и свойства этих неупорядоченных систем могут быть описаны на основе тетраэдров  $\text{SiO}_4$  с различным соотношением немостиковых и мостиковых атомов кислорода – структурных единиц  $Q^n$ , где индекс  $n$  обозначает число мостиковых атомов кислорода. Тетраэдры  $\text{SiO}_4$  разного типа, соединяясь друг с другом мостиковыми связями  $\text{Si-O-Si}$ , образуют неупорядоченную сетку в стеклах или полимеризованные анионные группировки в расплавах, которые, в частности являются «строительными» единицами при кристаллизации расплавов.

На рисунке 2а представлен результат сопоставления спектров твердых и жидких фаз состава  $50\%\text{Na}_2\text{O}\cdot 50\%\text{SiO}_2$ . Видно, что основные интенсивные пики спектра расплава соотносятся с пиками стекла и кристаллической фазы. Наблюдается небольшое увеличение относительной интенсивности полос при увеличении температуры и сдвиг положения всех полос в низкочастотную область. Кроме того, наблюдается уширение всех полос с ростом температуры. На рисунке 2б представлен результат моделирования высокочастотной области расплава метасиликата натрия при температуре 1097 К. Высокочастотная область представлена как суперпозиция пяти линий, имеющих гауссовскую форму. Полоса с максимумом в области около  $829\text{ см}^{-1}$  обусловлена валентными колебаниями структурных единиц  $Q^1$ , которые связаны мостиковыми связями с цепочечными структурами. Полосы с максимумами в области  $903\text{ см}^{-1}$  и  $950\text{ см}^{-1}$  связаны с колебаниями структурных единиц  $Q^2$  и  $Q^3$ . Первые связаны с концевыми тетраэдрами  $Q^1$ , вторые относятся к тетраэдрам, связанным с такими же единицами  $Q^2$ , то есть являющимися частью цепочек. Характерные полосы для единиц  $Q^3$  и  $Q^3$  наблюдается в области  $1000$  и  $1040\text{ см}^{-1}$ . Доминирующей полосой является полоса в области  $950\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о том, что силикатные анионы в расплавах, также как и сетка стекол стехиометрического состава метасиликата, построены в основном из структурных единиц  $Q^2$ , являющихся элементами кремнекислородных цепочек.

Германаты являются структурными аналогами силикатов, но их существенное отличие заключается в том, что атомы германия могут находиться не только в тетраэдрической, но и более высокой шестерной и пятерной координации по кислороду. Поскольку для силикатов это возможно только при очень высоких давлениях, то германатные системы можно рассматривать как структурный аналог высокобарических силикатных систем [Пушаровский, 1986].

Спектры комбинационного рассеяния расплавов натриевогерманатной системы представлены на рисунке 3. В отличие от силикатных систем на начальных этапах взаимодействия оксида-модификатора с  $\text{GeO}_2$  происходят значительные изменения в области средних частот. Полосы в этой области одни авторы соотносят с колебаниями трехмерных и четырехмерных колец [Hendersn, 2002], состоящих из тетраэдров  $\text{GeO}_4$ , а другие – с колебаниями пяти и шестикоординированного атома германия [Verweij, 1979] в сетке стекла.

Также как в силикатных системах в германатах существуют структурные единицы  $Q^n$ , которые представляют собой тетраэдры с различным числом мостиковых атомов кислорода. Для более детального изучения структурных перестроек высокочастотная область спектров была представлена, как суперпозиция линий гауссовской формы с максимумами около  $730$ ,  $790$  и  $860\text{ см}^{-1}$ , соответствующих колебаниям связей тетраэдров  $Q^1$ ,  $Q^2$  и  $Q^3$ , соответственно (рис. 4). Анализ спектров германатных стекол показывает, что с увеличением содержания оксида-модификатора в высокочастотной области спектра КР происходят изменения, связанные с перераспределением структурных группировок, которое свидетельствует об образовании немостиковых атомов кислорода.

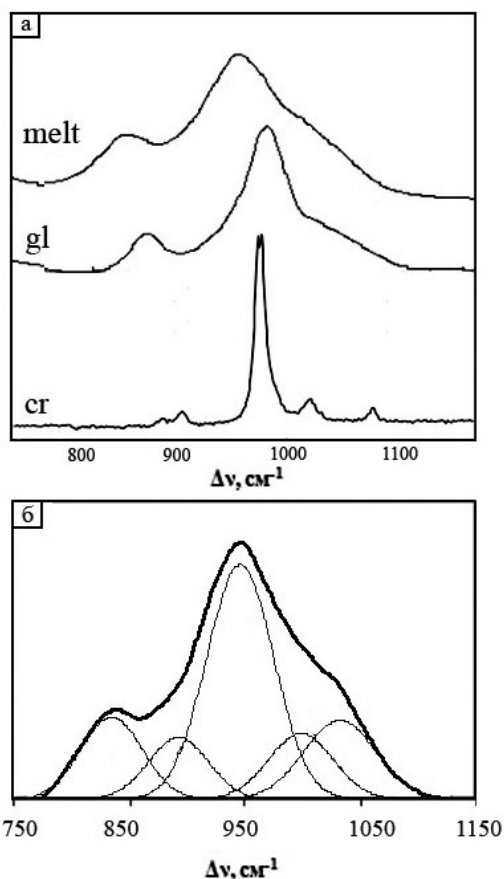


Рис. 2. Спектры КР кристалла, стекла и расплава состава 50%Na<sub>2</sub>O·50%SiO<sub>2</sub> (а) и пример моделирования высокочастотной области спектра КР расплава метасиликата натрия при T = 1097 К (б).

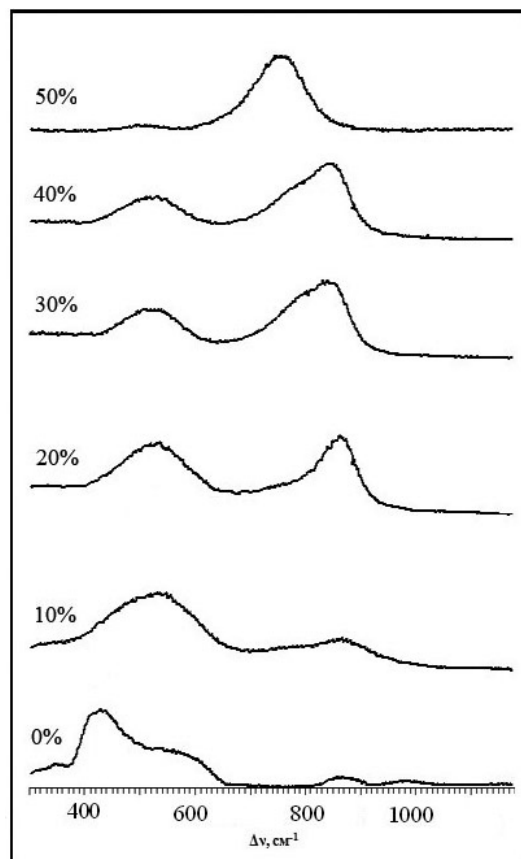


Рис. 3. Спектры КР расплавов системы x%Na<sub>2</sub>O·(100-x)% GeO<sub>2</sub>, где x = 10, 20, 30, 40 и 50 мол. %..

Среднечастотная область спектров стекол и расплавов натриевогерманатной системы моделируется двумя линиями гауссовской формы. Результат моделирования на примере стекла и расплава состава 40%Na<sub>2</sub>O·60%GeO<sub>2</sub> представлен на рисунке 4. Полосу с максимумом около 518 см<sup>-1</sup> относят к симметричным колебаниям связи Ge-O-Ge в трехмерных кольцах, состоящих из тетраэдров GeO<sub>4</sub> [Henderson, 2002]. Колебания, лежащие в области 590–600 см<sup>-1</sup>, относят к симметричным валентным колебаниям связей Ge<sup>VI</sup>-O [Verweij, 1979; Kamitsos, 1996]. Очевидно, что с увеличением содержания Na<sub>2</sub>O интенсивность полос среднечастотной области спектров КР уменьшается, и они становятся едва различимы в спектре расплава 50%Na<sub>2</sub>O·50%GeO<sub>2</sub>.

Сравнение спектров стекла и расплава состава 40 мол. % Na<sub>2</sub>O показывает, что при плавлении плечо 590 см<sup>-1</sup>, которое обусловлено присутствием шестикоординированного атома германия, уменьшается. Это свидетельствует о переходе атома германия из шестой в четверную координацию по кислороду с одновременным образованием немостиковых атомов кислорода. Кроме того, наблюдается увеличение относительной интенсивности полосы 790 см<sup>-1</sup>, связанной с колебаниями структурных единиц Q<sup>2</sup>.

Таким образом, изучена зависимость структуры стекол и расплавов силикатов и германатов натрия от содержания катиона модификатора. Выявлены особенности структурных перегруппировок в германатных расплавах, связанные со способностью атома германия менять своё координационное число.

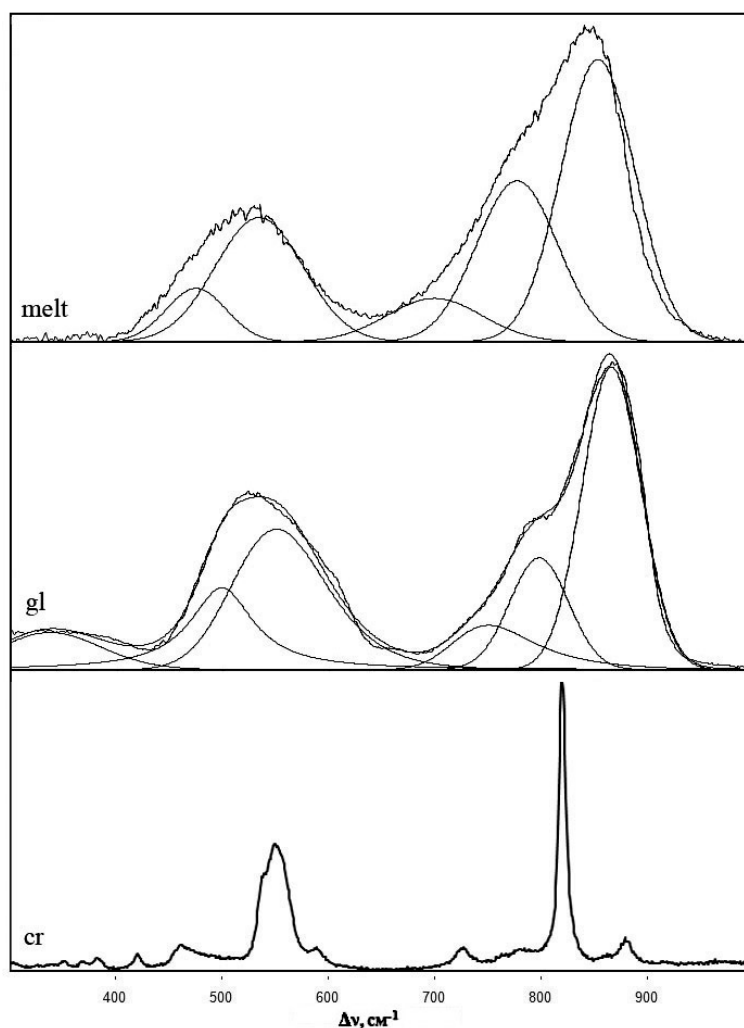


Рис. 4. Спектры КР кристалла, стекла и расплава состава  $40\%Na_2O \cdot 60\%GeO_2$  и пример моделирования спектров при  $T = 293, 1373$  К.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 10-05-96044-р\_урал\_a, гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых (МК-109.2011.5) и гранта РНП 2.1.1/10727.*

### Литература

- Пуцаровский Д. Ю.* Структурная минералогия силикатов и их синтетических аналогов. М.: Недра, 1986. 160 с.
- Henderson G. S.* Germanium coordination and the germanate anomaly // *Eur. J. Mineral.* 2002. 14. P. 733–744.
- Kamitsos E. I. et al.* Raman and infrared Structural Investigation of  $xRb_2O \cdot (1-x)GeO_2$  Glasses // *J. Phys. Chem.* 1996. P. 11755–11765.
- McMillan P.* Structural studies of silicate glasses and melts – application and limitation of Raman spectroscopy // *Amer. Mineral.* V. 69, № 7–8. 1984. P. 622–644.
- Verweij H.* The structure of lithium, sodium and potassium germanate glasses, studied by Raman scattering // *Journal of Non-crystalline Solids* 34. 1979. P. 81–99.