

Иванова Татьяна Николаевна

**СТРУКТУРА ГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ И РАСПЛАВОВ
ПО ДАННЫМ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте минералогии Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель Анфилогов Всеволод Николаевич,
член-корреспондент РАН,
доктор геолого-минералогических наук,
главный научный сотрудник лаборатории
минералогии и технологии кварцевого сырья

Официальные оппоненты: Хохлаков Александр Александрович,
доктор химических наук,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт металлургии
Уральского отделения Российской академии
наук,
ведущий научный сотрудник лаборатории
электротермии восстановительных процессов

Закирьянова Ирина Дмитриевна,
доктор химических наук,
доцент,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт
высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения Российской академии
наук,
старший научный сотрудник лаборатории
расплавленных солей

Ведущая организация Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Уральский
федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»

Защита состоится 13 декабря 2013г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 004.001.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук по адресу: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук.

Автореферат разослан ноября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета Д 004.001.01,
доктор технических наук

Дмитриев Андрей Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Германатные стекла широко используются в качестве материалов объемных и волоконных лазеров, а также оптических усилителей в ИК-диапазоне. Оптимизация существующих процессов синтеза некристаллических германатных материалов, а также создание новых типов стеклообразных материалов с заданными физико-химическими свойствами требует глубоких и детальных представлений о структуре стеклообразных материалов и расплавов, из которых их получают. Кроме того, исследование германатных расплавов и стекол, как сложных неупорядоченных полимеризованных систем, имеет большое значение для решения фундаментальных проблем, связанных с природой стеклообразного состояния вещества.

Германатные стекла принадлежат к классу оксидных систем, строение которых до сих пор является предметом научных дискуссий. Сложность структуры германатных систем обусловлена тем, что атомы германия в них могут находиться не только в тетраэдрической, но и более высокой: пятерной и шестерной координации по кислороду. Со способностью атома германия менять свое координационное число ряд исследователей связывают появление в бинарных щелочногерманатных системах экстремумов на кривых зависимости физических свойств стекол от их состава (германатная аномалия). На сегодняшний день большое количество исследований германатных систем выполнено на закаленных расплавах - стеклах, в предположении, что при быстром охлаждении расплавов их структура изменяется незначительно, и в любом случае структура стекол отражает структуру расплавов при температуре стеклования. Однако известно, что в процессе синтеза литиевогерманатных стекол наблюдаются модификационные переходы оксида германия. Так при

температуре около $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ часть непрореагировавшего GeO_2 переходит из гексагональной в тетрагональную форму, а затем при повышении температуры до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ тетрагональный оксид германия вновь переходит в гексагональную форму. При этом часть тетрагонального оксида германия сохраняется и при определенных условиях синтеза может перейти в стекло. В связи с этим целесообразно проведение прямых структурных исследований германатных систем непосредственно при высоких температурах и сопоставление структуры их расплавов со структурой соответствующих кристаллов и стекол. Одним из наиболее эффективных методов исследования структуры оксидных стекол и расплавов является колебательная спектроскопия. Этим методом в данной работе выполнены прямые исследования германатных систем при высоких температурах.

Цели и задачи работы

Основной целью работы является экспериментальное исследование и выявление закономерностей изменения строения германатных стекол и расплавов в зависимости от состава и температуры. Для достижения этой цели были поставлены и решены следующие задачи:

1 Исследование закономерностей изменения строения стекол и расплавов системы $\text{M}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ (где $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}$ и K) в зависимости от содержания диоксида германия и катиона-модификатора;

2 Изучение влияния температуры на изменение строения германатных расплавов на примере системы состава $33\text{мол.}\%\text{Na}_2\text{O}\times 66\text{мол.}\%\text{GeO}_2$.

3 Определение особенностей структуры трехкомпонентных германатных стекол и расплавов с двумя катионами-стеклообразователями на примере системы $\text{GeO}_2\times\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

Научная новизна

В диссертационной работе впервые:

1. Зарегистрированы спектры комбинационного рассеяния расплавов бинарных щелочногерманатных и тройных германосиликатных систем при высоких температурах.
2. Предложена методика разложения спектров комбинационного рассеяния стекол и расплавов германатных систем в виде суперпозиции линий гауссовской формы, позволяющая с единых позиций проводить анализ их структуры в широком диапазоне составов и температур.
3. Установлены закономерности образования сложных анионов в германатных и германосиликатных стеклах и расплавах.
4. Из спектральных данных определено координационное состояние атомов германия в бинарных щелочногерманатных и тройных германосиликатных стеклах и расплавах.

Практическая значимость работы

Полученные на основании спектральных данных сведения о строении германатных стекол и расплавов являются базой для установления взаимосвязи между физико-химическими свойствами германатных стеклообразующих систем и их структурой, что необходимо для синтеза некристаллических материалов с заданными свойствами. Найденные зависимости строения германатных стекол и расплавов от температуры и состава являются важными для развития теоретических представлений о механизме стеклования оксидных расплавов, а установленные в работе закономерности образования полиэдров германия, которые могут рассматриваться как аналоги высокобарических кремнекислородных анионов, дают основу для моделирования строения и свойств магматических расплавов.

Апробация результатов и публикации

Основные результаты диссертационной работы были представлены в виде докладов на Российском совещании по экспериментальной минералогии, (Сыктывкар, 2005), XVI Российском совещании по экспериментальной минералогии (Черноголовка, 2010), Международной конференции «Спектроскопия и кристаллохимия минералов» (Екатеринбург, 2007), XVI международном совещании «Кристаллохимия и рентгенография минералов-2007» (Миасс, 2007), XVII Международном совещании по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов (Санкт-Петербург, 2011) и III Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования (Миасс, 2011). По теме диссертационной работы опубликовано 13 работ, в том числе 2 в журнале перечня ВАК - «Расплавы».

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы, который содержит 94 наименования. Работа изложена на 144 страницах текста и содержит 73 рисунка и 33 таблицы. Каждая глава завершается краткими выводами по изложенному в главе материалу.

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю член-корреспонденту РАН Анфилову В.Н. за постоянную поддержку, внимание и помощь в работе, научному консультанту кандидату физико-математических наук Осипову А.А. за ценные советы, консультации и помощь в исследованиях, отдельную благодарность доктору химических наук Быкову В.Н. за предложенную тему, помощь в научных исследованиях и поддержку. Автор признателен сотрудникам лаборатории экспериментальной минералогии Осиповой Л.М., Штенбергу М.В. и Королевой О.Н. за помощь в исследованиях и техническую поддержку.

Личный вклад

Автор участвовал в постановке задач, решаемых в рамках диссертационной работы, проводил обзор отечественной и зарубежной литературы по изучаемой проблеме, лично занимался подготовкой реактивов для экспериментов, готовил шихту и проводил наплавы всех исследованных образцов, обрабатывал полученные результаты и принимал участие в интерпретации полученных данных, проводил разложение спектральных контуров в виде суперпозиции элементарных полос помощью программы PeakFit и готовил статьи к публикации.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы, сформулированы основная цель и задачи работы, описана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе рассмотрены общие представления о стеклообразном состоянии вещества, теории строения веществ в стеклообразном состоянии и особое внимание уделено рассмотрению представлений о структуре германатных стекол. Согласно современным представлениям, структура стеклообразного оксида германия представляет собой непрерывную неупорядоченную сетку (далее по тексту ННС), которая состоит из тетраэдров $[\text{GeO}_4]$, связанных между собой посредством мостиковых атомов кислорода. Среди наиболее вероятных элементов ННС стеклообразного GeO_2 можно выделить циклы C_2 , C_4 и C_6 (Рисунок 1)

Добавление оксидов щелочных металлов к оксиду германия или повышение давления приводит к изменению координационного числа атома германия и формированию полиэдров $[\text{GeO}_5]$ и $[\text{GeO}_6]$ (Рисунок 2).

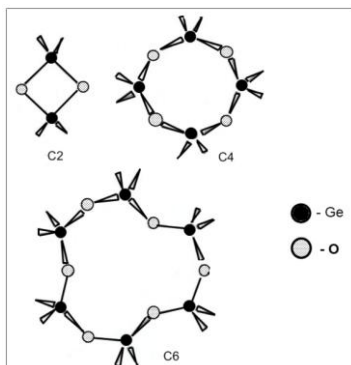


Рисунок 1 – Наиболее вероятные элементы ННС стеклообразного оксида германия

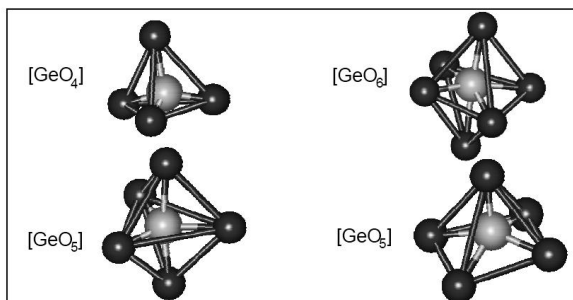


Рисунок 2 - Изображение структурных единиц, наблюдаемых в бинарных щелочногерманатных стеклах (Кунина О. С. Моделирование структуры стекол состава $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{GeO}_2$ методом молекулярной динамики. М.:ПХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. С.112-113)

Максимальное содержание шестикоординированного германия наблюдается при содержании оксида-модификатора порядка 20 мол.% для натриево- и калиевогерманатных стекол и 15 мол.% для литиевогерманатных систем, что коррелируется с максимумами на кривых зависимости физических свойств стекол от состава. Однако ряд исследователей высказали сомнения о переходе тетраэдров $[\text{GeO}_4]$ в октаэдры $[\text{GeO}_6]$ и предложили альтернативную модель строения щелочногерманатных стекол,

которая основана на изменении пространственного расположения тетраэдров $[\text{GeO}_4]$ с образованием трехмерных колец.

Таким образом, на сегодняшний день для малощелочных германатных стекол существует две совершенно разные структурные модели. Традиционная модель основана на том, что добавление оксида щелочного металла к GeO_2 способствует переходу атома германия из четырех- в шестикоординированное состояние без образования немостиковых атомов кислорода. Вторая модель – кольцевая основана на изменении пространственного расположения тетраэдров $[\text{GeO}_4]$ с образованием трехмерных колец. Однако истинная структура германатных систем пока неизвестна.

Проведенный в первой главе анализ литературных данных позволил определить основные структурные элементы, из которых может состоять ННС германатных стекол и кристаллов, однако этого не достаточно для установления причины появления экстремумов на кривых зависимости физических свойств германатных систем от их состава (германатная аномалия).

Во второй главе описаны физические основы колебательной спектроскопии и дана характеристика использованной в работе аппаратуры для регистрации колебательных спектров исследуемых образцов. Для регистрации спектров КР расплавов использовали высокотемпературную экспериментальную установку на базе спектрометра ДФС-24. Для регистрации ИК-спектров германатных систем использовали ИК – Фурье спектрометр NEXUS-870 компании Thermo NICOLET. Количество сканов спектра выбирали из соображений достижения разумного соотношения сигнал/шум (как правило, количество сканов равнялось 64). Шаг выборки для записи спектра в файл составлял $1,928 \text{ см}^{-1}$. Обработку ИК и КР спектров производили с помощью пакетов прикладных программ OMNIC и PeakFit.

Образцы для исследования были синтезированы из диоксида германия квалификации ХЧ, аморфного SiO_2 квалификации ЧДА и соответствующих карбонатов (Na_2CO_3 , K_2CO_3 и Li_2CO_3) квалификации ХЧ и ОСЧ. Перед смешением реактивы прогревали в сушильном шкафу при температуре $100\text{ }^\circ\text{C}$ и взвешивали на аналитических весах в необходимых пропорциях. Навески реактивов помещали в ступку и растирали под слоем спирта до кашеобразного состояния. Полученную шихту высушивали при температуре $110\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1,5 часов. Варку стекол проводили в платиновом тигле в электропечи при температуре $1200 - 1380\text{ }^\circ\text{C}$ до полной гомогенизации расплава. Полученный расплав отливали на стальную пластину и охлаждали на воздухе. При проведении экспериментов по высокотемпературной спектроскопии КР стекла предварительно наплавляли в маленьких платиновых тиглях, которые затем помещали в нагревательную оптическую ячейку экспериментальной установки.

Образцы для исследования ИК спектров готовили способом таблетирования с наполнителем КВг. При этом 530 мг спектрально чистого бромистого калия, предварительно просушенного при температуре $200-250\text{ }^\circ\text{C}$, тщательно измельчали в агатовой ступке, после этого добавляли 0,1 мг исследуемого стеклообразного вещества и вновь растирали. Полученную смесь прессовали в специальной пресс-форме в таблетки под давлением $5000-10000\text{ кг/см}^2$. Прессование проводили в вакууме во избежание помутнения или растрескивания таблетки.

В третьей главе подробно рассмотрена интерпретация колебательных спектров германатных систем и приведены результаты исследования методами колебательной спектроскопии структуры бинарных щелочногерманатных стекол состава $x\text{M}_2\text{O} \times (100-x)\text{GeO}_2$, где $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ и K , $x = 10, 20, 30$ и 40 мол.%. Основной особенностью спектров КР стекол, отличающей их от спектров кристаллических германатов является наличие широких полос, относительные интенсивности которых закономерно

изменяются в зависимости от состава (Рисунок 3). В среднечастотной области спектров КР полосы приписаны валентным колебаниям тетраэдров $[\text{GeO}_4]$, связанным между собой посредством мостиковых атомов кислорода в ННС. Асимметричность среднечастотного контура со стороны высоких частот связана с появлением полосы в области 600 см^{-1} , характерной для колебаний связанных между собой октаэдров $[\text{GeO}_6]$.

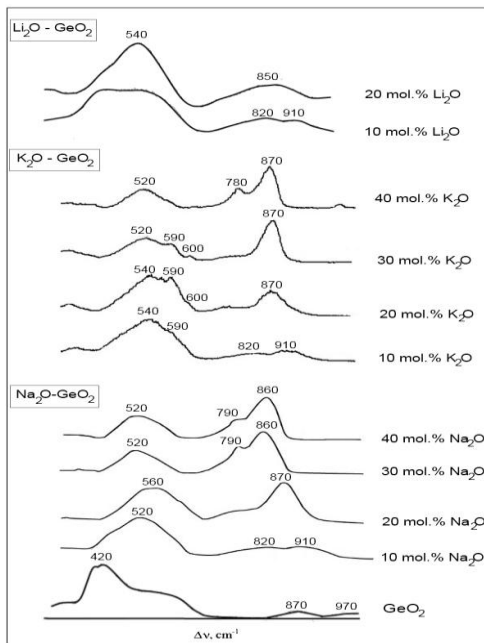


Рисунок 3 – Спектры комбинационного рассеяния стекол состава $\text{M}_2\text{O-GeO}_2$, где $\text{M} = \text{Li}, \text{K}$ и Na

На основании анализа литературных данных полосы в высокочастотной области спектров КР отнесены к валентным колебаниям тетраэдров $[\text{GeO}_4]$ с различным числом немостиковых атомов кислорода, так называемым Q^n – единицам, где n – число мостиковых атомов кислорода (Рисунок 4).

Качественный анализ колебательных спектров щелочногерманатных стекол в зависимости от содержания катиона – модификатора показал, что с

ростом содержания оксида щелочного металла в германатных системах до 20 мол.% четырехкоординированный германий частично переходит в пяти- и шестикоординированное состояние, что согласуется с аномальным видом кривых зависимости физических свойств германатных систем от их состава, так называемой «германатной аномалией» (Рисунок 5).

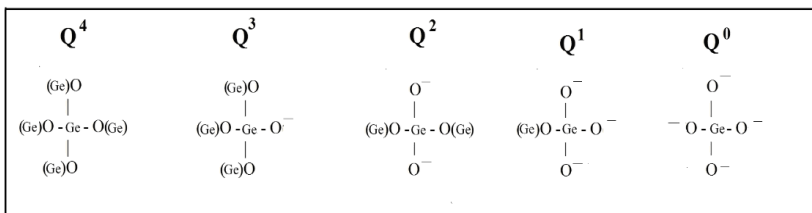


Рисунок 4 – Основные структурные единицы германатных систем (Лазарев А. Н., Миргородский А. П., Игнатъев А. П. Колебательные спектры сложных окислов. Л.: Наука, 1975, 296 с.)

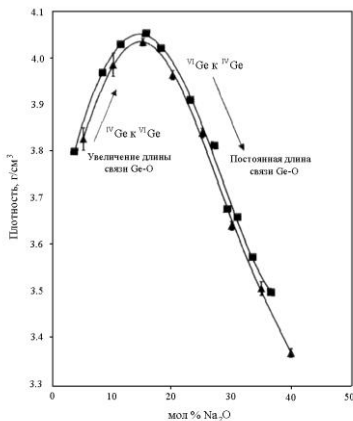


Рисунок 5 – Плотность стекол системы $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2$ (Henderson S. and Wang H. M. Germanium coordination and the germanate anomaly // Eur.J.Mineral. 2002. V. 14. P. 733-744)

Дальнейшее увеличение содержания оксида-модификатора приводит к уменьшению координационного числа атома германия (с 6 до 4) с последующей деполимеризацией трехмерной неупорядоченной сетки стекла

и образованием тетраэдров $[\text{GeO}_4]$ с одним и двумя немостиковыми атомами кислорода, о чем свидетельствует рост интенсивности полос в высокочастотной области спектров (Рисунок 3).

Для получения детальной информации о закономерностях изменения структуры бинарных германатных стекол было проведено разложение КР спектров щелочногерманатных систем в виде суперпозиции элементарных полос с помощью программы PeakFit при следующих условиях:

- число элементарных полос выбиралось таким образом, чтобы при минимально возможном количестве полос, коэффициент корреляции между экспериментальным и модельным спектрами был не менее 0,98;
- используемый набор полос должен описывать спектры стекол в широком интервале составов и температур.

Примеры разложения среднечастотного контура спектров КР стекол системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ представлены на рисунке 6. Аналогичным образом раскладывали спектры КР натрий- и калиевогерманатных систем.

Полоса L1 соответствует деформационным колебаниям и изменение ее интенсивности и ширины в процессе введения дополнительных порций оксида-модификатора связано с деформацией сетки стекла. Полосы L2, L3, L5 и L6 связаны с симметричными валентными колебаниями мостиков $\text{Ge}(4)-\text{O}-\text{Ge}(4)$ в шести-, четырех-, трех – и двучленных кольцах, образованных из связанных между собой тетраэдров $[\text{GeO}_4]$. Об изменении координационного числа атома германия с 4 до 6 говорит наличие в спектрах стекол полос L4 и L7, интенсивность которых уменьшается с ростом содержания оксида щелочного металла в системе.

Пример разложения высокочастотной области спектров литиевогерманатной системы представлен на рисунке 7.

Две полосы обусловлены симметричными и антисимметричными валентными колебаниями мостиковых связей $\text{Ge}(4)-\text{O}-\text{Ge}(4)$. Третья составляющая высокочастотного контура – полоса H1 соответствует

валентным колебаниям концевых группировок в структурных единицах Q^3 (тетраэдрам $[\text{GeO}_4]$ с одним немостиковым атомом кислорода) и ее интенсивность увеличивается с добавлением очередной порции оксида щелочного металла.

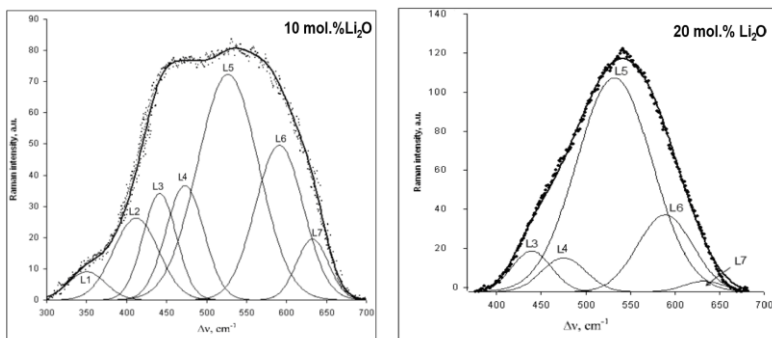


Рисунок 6 – Примеры разложения участков $300\text{-}700\text{ см}^{-1}$ спектров КР стекол системы $\text{Li}_2\text{O-GeO}_2$

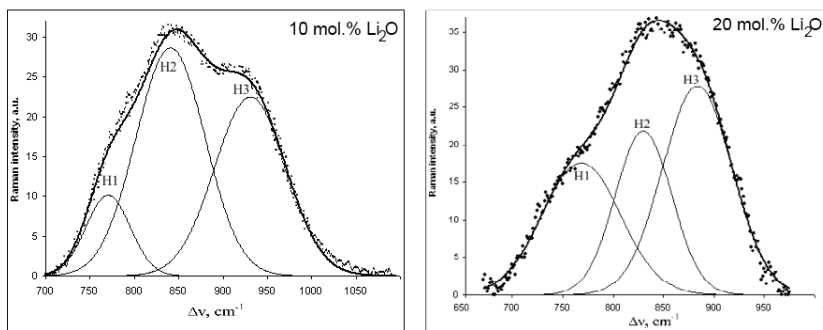


Рисунок 7 – Пример разложения участка $700\text{-}1000\text{ см}^{-1}$ спектров КР стекол системы $\text{Li}_2\text{O-GeO}_2$

Одним из методов, позволяющих получить информацию об изменениях структуры стекол в зависимости от содержания катиона-модификатора, является ИК спектроскопия. На рисунке 8 представлены для сравнения ИК спектры различных модификаций оксида германия и спектры литиевогерманатных систем, полученные нами в ходе эксперимента. Анализ

ИК спектров показал, что отличительной особенностью спектров стекол с содержанием оксида лития 20 мол.% и более является наличие полос в диапазоне частот $701\text{--}816\text{ см}^{-1}$ обусловленных колебаниями структурных единиц Q^3 . Наблюдаемая мультиплетность полос указывает на большую химическую неоднородность микроструктуры германатных стекол. Стоит отметить, что увеличение интенсивности полос в указанном диапазоне частот с ростом доли оксида лития в стекле связано с увеличением в ННС стекол доли тетраэдров $[\text{GeO}_4]$ с одним немостиковым атомом кислорода. Наличие в спектре стекла состава $20\%\text{Li}_2\text{O}\times 80\%\text{GeO}_2$ наряду с полосами $493, 524$ и 601 см^{-1} полосы 742 см^{-1} говорит о перестройки структуры оксида германия и образовании наряду с тетраэдрами $[\text{GeO}_4]$ октаэдрических групп $[\text{GeO}_6]$.

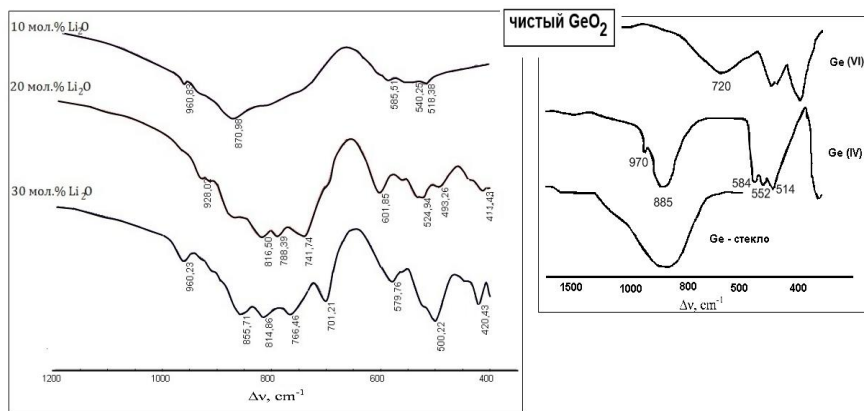


Рисунок 8 – ИК спектры чистого GeO_2 и стекол состава $x\text{Li}_2\text{O}\times(100-x)\text{GeO}_2$, где $x = 10, 20$ и 30 мол.%,

Таким образом, при исследовании структуры щелочногерманатных стекол методами колебательной спектроскопии установлено:

1 Структура стеклообразного оксида германия представляет собой непрерывную неупорядоченную сетку, состоящую из двух-, трех-, четырех- и шестичленных колец сформированных тетраэдрами $[\text{GeO}_4]$.

2 Добавление оксида-модификатора до 10-30 мол.% приводит к переходу четырехкоординированного атома германия в пяти- и шестикоординированное состояние. Дальнейшее увеличение концентрации оксида-модификатора в стекле способствует возврату высококоординированного атома германия в тетраэдрическое окружение.

В четвертой главе содержатся результаты экспериментальных исследований структуры щелочногерманатных расплавов. Для сопоставления спектров, полученных при разных температурах, была выполнена их корректировка на термическую населенность колебательных уровней:

$$I_{кор} = I \cdot \nu_0^3 [-\exp(-h\nu_0/kT) + 1] \cdot \nu / (\nu_0 + \nu)^4$$

где $I_{кор}$ – скорректированная интенсивность, I – измеренная интенсивность, ν_0 – волновое число линии возбуждения спектра, ν – текущее волновое число, h – постоянная Планка, k – постоянная Больцмана, T – температура.

Качественный анализ колебательных спектров бинарных щелочногерманатных расплавов в зависимости от содержания катиона-модификатора показал, что с ростом содержания оксида-модификатора в германатных системах до 20 мол.% происходит переход шестикоординированного атома германия в четырехкоординированное состояние, что сопровождается деполимеризацией анионных группировок с образованием немостиковых атомов кислорода. Аналогичные изменения протекают в щелочногерманатных системах с низким содержанием оксида щелочного металла (до 20 мол.%) при переходе стекло \rightarrow расплав (Рисунок 9).

Для более щелочных составов (с содержанием оксида модификатора 30 мол.% и более) переход стекло \rightarrow расплав сопровождается количественными изменениями структурных единиц Q^3 и Q^2 в результате

чего в высокочастотной области спектров образуется одна асимметричная полоса с центром вблизи 870 см^{-1} . Увеличение интенсивности полосы, соответствующей колебаниям структурных единиц Q^2 связано как с появлением дополнительных немостиковых атомов кислорода за счет понижения координационного числа оставшихся атомов Ge(6), так и со смещением равновесия реакции диспропорционирования $2Q^3 \leftrightarrow Q^4 + Q^2$ вправо при увеличении температуры.

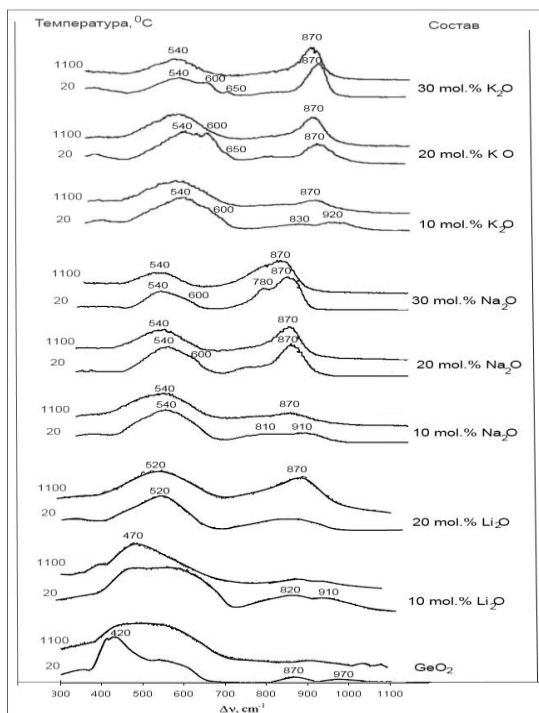


Рисунок 9 – Сопоставление спектров КР расплавов и стекол системы M_2O-GeO_2 , где $M = Li, Na, K$

Исследование закономерности изменения спектров щелочногерманатных стекол и расплавов от температуры проводилось на примере образца состава 30 мол.% $Na_2O \times 70$ мол.% GeO_2 . Результаты исследований (Рисунок 10) показали, что с увеличением температуры в

пределах одного состава основные изменения протекают в высокочастотной области спектра, в то время как в среднечастотной области спектра изменения незначительны и связаны с уменьшением интенсивности плеча в области 600 см^{-1} при увеличении температуры системы до $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Подобное поведение полос в среднечастотной области спектров КР при увеличении температуры говорит о переходе шестикоординированного атома германия в четырехкоординированное состояние. Рост интенсивности высокочастотных полос свидетельствует о количественном перераспределении структурных единиц Q^n .

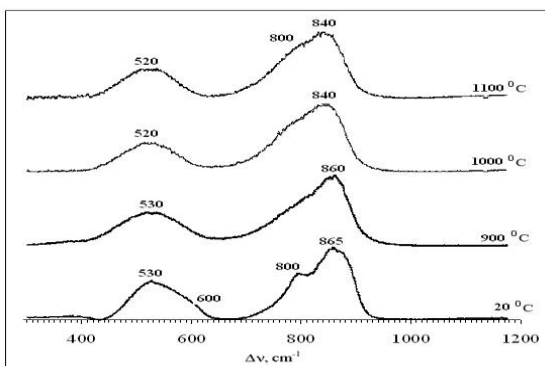


Рисунок 10 – КР спектры стекол и расплавов состава $30\% \text{Na}_2\text{O} \times 70\% \text{GeO}_2$, полученные в интервале температур $20\text{-}1100 \text{ }^\circ\text{C}$

Для определения локальной структуры расплавов было проведено разложение спектров КР щелочногерманатных систем на элементарные полосы (Рисунки 10 и 11).

Анализ результатов разложения спектров показал, что при фазовом переходе стекло \rightarrow расплав происходит структурная перестройка ННС за счет образования новых связей $\text{Ge}(4)\text{-O-Ge}(4)$ и преобразование шестичленных колец, состоящих из тетраэдров $[\text{GeO}_4]$ в трехчленные циклы, что сопровождается частичным разрывом связей $\text{Ge}(4)\text{-O-Ge}(4)$ и образованием немостиковых атомов кислорода. С увеличением температуры число немостиковых атомов кислорода растет.

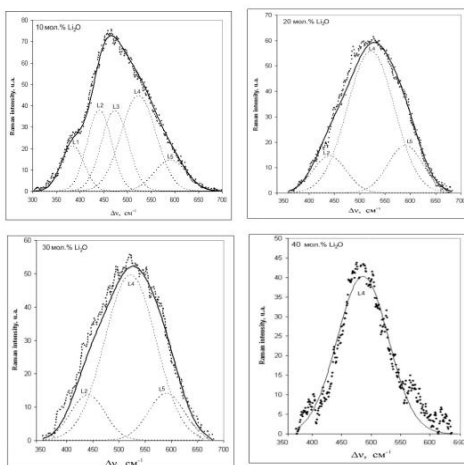


Рисунок 11 – Разложение участка $300\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ спектров расплава системы состава $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{GeO}_2$, где $x = 10, 20, 30$ и 40 мол.% при температуре $1100\text{ }^\circ\text{C}$

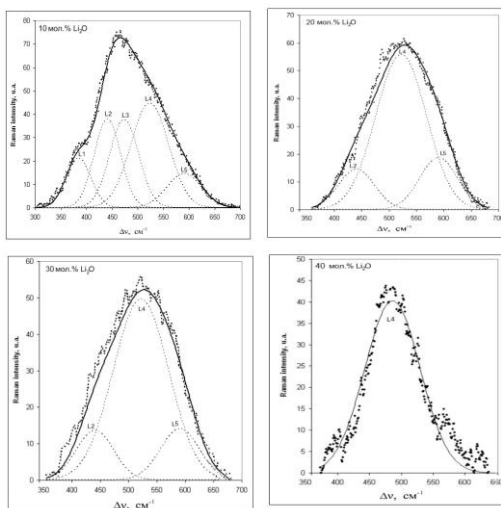


Рисунок 12 – Разложение участка $600\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ спектров расплава системы состава $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{GeO}_2$ (где $x = 10, 20, 30$ и 40 мол.% при температуре $1100\text{ }^\circ\text{C}$

На основании полученных данных можно сделать выводы:

1 При быстром охлаждении германатных расплавов происходит увеличение координационного числа части атомов германия и образование

энергетически более выгодной неупорядоченной сетки стекла, в которой анионные группировки из тетраэдров $[\text{GeO}_4]$ связаны между собой октаэдрами $[\text{GeO}_6]$. Такая структура близка к структуре соответствующих кристаллических фаз, существующих в германатных системах.

2 Структура стеклообразного оксида германия состоит из шести-, четырех- и трехчленных колец, сформированных тетраэдрами $[\text{GeO}_4]$. Колебаниям этих колец соответствуют характеристические полосы в спектрах КР. При увеличении температуры и при фазовом переходе стекло \rightarrow расплав изменяется статистика колец в сторону увеличения доли колец небольшого размера.

Пятая глава посвящена исследованию структуры тройных германосиликатных стекол и расплавов состава $x\text{GeO}_2 \times (100-x)\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, где $x = 10, 20$ и 30 мол.% (Рисунок 13). Колебания октаэдров $[\text{GeO}_6]$, которым соответствуют полосы в области $600\text{--}650 \text{ см}^{-1}$ в спектрах германосиликатных стекол и расплавов отсутствуют. Полосы с максимумами в области $1050\text{--}1105$ и $950\text{--}980 \text{ см}^{-1}$ обусловлены характеристическими колебаниями концевых группировок в структурных единицах Q^3 и Q^2 , которые представляют собой тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ с одним и двумя немостиковыми атомами кислорода соответственно, а полоса 560 см^{-1} обусловлена симметричными валентными колебаниями мостиков $\text{Si}(4)\text{--O--Si}(4)$ и $\text{Ge}(4)\text{--O--Ge}(4)$.

Доминирование в спектрах комбинационного рассеяния полосы $1050\text{--}1105 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о том, что силикатные анионы в стеклах и расплавах германосиликатной системы, так же как и неупорядоченная сетка стекол стехиометрического состава дисиликата, построены в основном из структурных единиц Q^3 , являющихся элементами кремнекислородных слоев. Полосы с максимумами в области 864 и 780 см^{-1} обусловлены колебаниями тетраэдров $[\text{GeO}_4]$ с одним и двумя немостиковыми атомами кислорода,

которые являются структурными аналогами силикатных единиц Q^3 и Q^2 соответственно.

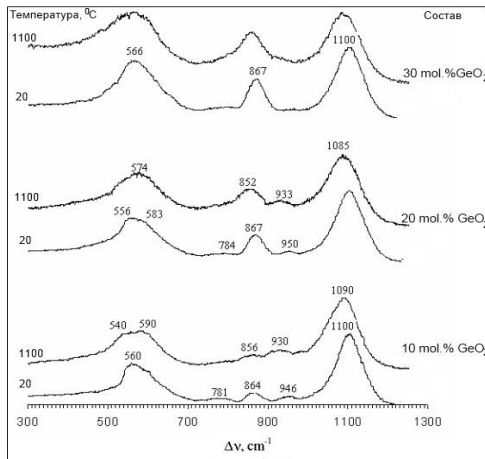


Рисунок 13 - КР спектры германосиликатных систем состава $x\text{GeO}_2 \times (100-x)\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, где $x = 10$ (а), 20(б) и 30(в) мол. %

Таким образом, неупорядоченная сетка германосиликатных стекол образована тетраэдрами $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{GeO}_4]$ с одним немостиковым атомом кислорода. При взаимодействии оксида-модификатора с оксидами-стеклообразователями (SiO_2 и GeO_2) происходит равномерная деполимеризация и образующиеся в результате такого взаимодействия немостиковые атомы кислорода статистически распределены между силикатными и германатными структурными единицами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При проведении исследования строения щелочногерманатных стекол методами колебательной спектроскопии было установлено, что при низкой концентрации оксида-модификатора (до 30 мол.%) происходит увеличение координационного числа атомов германия с четырех до шести, и только при дальнейшем увеличении содержания оксида-модификатора происходит образование немостиковых атомов кислорода. С изменением

координационного числа катионов-стеклообразователей в той или иной степени связано существование аномалии в физических свойствах германатных стекол.

Увеличение температуры германатных систем способствует понижению координационного числа части атомов германия до 4, и соответственно в высокочастотной области спектров появляются полосы, обусловленные колебаниями тетраэдров $[\text{GeO}_4]$ с различным числом немостиковых атомов кислорода, причем с увеличением температуры число немостиковых атомов кислорода растет. Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод о том, что структура германатных расплавов отличается от структуры соответствующих стекол.

Сопоставление колебательных спектров бинарных щелочногерманатных стекол и соответствующих кристаллов показало, что структура стекол в диапазоне малощелочных составов более сложная, чем структура GeO_2 и состоит из более, чем одного типа структурных единиц даже при стехиометрических составах. Таким образом, КР спектры стекол состоят из накладывающихся полос различных колебательных структурных единиц.

В ходе изучения структуры натрийгерманосиликатных стекол установлено, что их структура сформирована группировками из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{GeO}_4]$ с одним немостиковым атомом кислорода. При взаимодействии оксида-модификатора с оксидами-стеклообразователями, входящими в состав стекол происходит равномерная деполимеризация и образующиеся в результате такого взаимодействия немостиковые атомы кислорода статистически распределены между силикатными и германатными структурными единицами. Сравнительный анализ спектров германосиликатных стекол и расплавов показал, что при увеличении температуры происходит небольшое увеличение концентрации тетраэдров $[\text{GeO}_4]$ с двумя немостиковыми атомами кислорода. Это связано с распадом

неупорядоченной сетки стекла на отдельные анионные группировки и смещением равновесия $2Q^3 \leftrightarrow Q^4 + Q^2$ вправо.

Список цитируемой литературы

1. Кунина, О. С. Моделирование структуры стекол состава $xNa_2O-(1-x)GeO_2$ методом молекулярной динамики. / О. С. Кунина// М. - РХТУ им. Д. И. Менделеева. - 2007. - С.112-113
2. Лазарев, А. Н., Миргородский, А. П., Игнатьев, А. П. Колебательные спектры сложных окислов./А. Н. Лазарев, А. П. Миргородский, А. П. Игнатьев - Л.: Наука, 1975. - 296 с.
3. Henderson, S. and Wang, H. M. Germanium coordination and the germanate anomaly / S. Henderson, H. M. Wang// Eur.J.Mineral. - 2002. - V. 14. - P. 733-744.

Основные публикации по теме диссертации

1. Иванова, Т. Н., Быков, В. Н. Спектроскопия комбинационного рассеяния стекол и расплавов системы Na_2O-GeO_2 /Т. Н. Иванова, Быков В. Н.//Расплавы. - 2010. - №1. - С. 64-67.
2. Vykov, V. N., Ivanova, T. N. and Koroleva, O. N. Raman Spectroscopy of Borosilicate and Germanate–Silicate Glasses and Melts /V. N. Vykov, T. N. Ivanova, O. N. Koroleva//Russian Metallurgy (Metally). - 2011. - No. 8. - P.719–722.
3. Иванова, Т. Н., Быков, В. Н., Осипов, А. А. Исследование структуры германатных расплавов методом спектроскопии комбинационного рассеяния/Т. Н. Иванова, В. Н. Быков, А. А. Осипов//Материалы XV Российского совещания по экспериментальной минералогии.- Сыктывкар. – 2005. - С. 51-52.

4. Быков, В. Н., Осипов, А. А., Осипова, Л. М., Иванова, Т. Н., Анфилогов, В. Н. Структура силикатных и других оксидных расплавов: исследование методом высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния/В. Н. Быков, А. А. Осипов, Л. М. Осипова, Т. Н. Иванова, В. Н. Анфилогов//Мир минералов, кристаллов и наноструктур. – Сыктывкар. – 2008. - С. 139-149

5. Быков, В. Н., Королева, О. Н., Иванова, Т. Н. Спектроскопия и термодинамика силикатных расплавов и их структурных аналогов/В. Н. Быков, О. Н. Королева, Т. Н. Иванова// Материалы XVI Российского совещания по экспериментальной минералогии.- Черноголовка.- 2010. - С. 45-46.

6. Быков, В. Н., Иванова, Т. Н., Осипов, А. А. Спектроскопия комбинационного рассеяния силикатов и германатов в расплавленном и стеклообразном состоянии/В. Н. Быков, Т. Н. Иванова, А. А. Осипов//Материалы Международной конференции «Спектроскопия и кристаллохимия минералов». – Екатеринбург. - 2007. - С. 15.

7. Быков, В. Н., Осипов, А. А. Иванова, Т. Н. Координационное число катионов-стеклообразователей в германатах и боратах (расплавы, стекла, кристаллы): исследование методом КР спектроскопии/В. Н. Быков, А. А. Осипов, Т. Н. Иванова//Материалы XVI международного совещания “Кристаллохимия и рентгенография минералов - 2007”. – Миасс.- 2007. - С.252-253.

8. Иванова, Т. Н., Королева, О. Н. Спектроскопия комбинационного рассеяния силикатов и германатов натрия/Т. Н. Иванова, О. Н. Королева//Материалы XVII Международного совещания по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов. - Санкт-Петербург. – 2011. - С. 171-172.

9. Иванова, Т. Н., Королева, О. Н. Сопоставление структуры силикатов и германатов натрия по данным спектроскопии комбинационного

рассеяния/Т. Н. Иванова, О. Н. Королева//Материалы III Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования». – Миасс. – 2011. - С.152-155.

10. Koroleva, O. N., Bykov, V. N., Ivanova, T. N. Raman spectroscopy of germinate and geranosilicate glasses and melts/O. N. Koroleva, V. N. Bykov, T. N. Ivanova//Geochim. Cosmochim. Acta. – 2010. - Vol. 74. - № 11. - Sup.1. - A533.

11. Koroleva, O. N., Ivanova, T. N. Raman spectroscopy of sodium silicates and germinates/O. N. Koroleva, T. N. Ivanova// Mineral. Mag. – 2011. - Vol. 75. - P. 1224

