

В. Н. Быков, В. Н. Анфилогов, А. А. Осипов

**СТРУКТУРА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ:  
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

V. N. BYKOV, V. N. ANFILOGOV, A. A. OSIPOV  
STRUCTURE OF ALUMOSILICATE GLASSES:  
INVESTIGATION BY  
IR-SPECTROSCOPY METHOD

Alumosilicate glasses of the  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  with  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio  $>1$  are studied by IR-spectroscopy method. It is shown decrease of frequency of valncy oscilation of Si-O-Si(Al) bridges and non-bridging Si-O-communications as  $\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contents increase. Obtained results are interpreted on model of structure alumosilicate glasses, derived from view about selective depolymerization of alumosilicate anions, previosly suggested by us.

Изучение структуры алюмосиликатных стекол представляет большой интерес, поскольку алюмосиликатные расплавы являются важнейшим компонентом магматических расплавов. Однако, в большинстве работ [5—8] исследовались высокополимеризованные стекла, в которых отношение  $\text{M}_2\text{O}(\text{MO})/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 1$ .

Малоизученным является вопрос о строении наиболее сложных алюмосиликатных стекол с отношением  $\text{M}_2\text{O}(\text{MO})/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$ , в которых избыточное количество оксидов щелочных или щелочноземельных металлов приводит к появлению немостиковых атомов кислорода и, соответственно, к деполимеризации структуры стекла. В данной работе методом ИК-спектроскопии было изучено строение таких стекол в трехкомпонентной системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

Были синтезированы стекла состава  $x\%$   $\text{Na}_2\text{O}$ - $(100-x)\%$   $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , где  $x=25, 33, 40$  и  $25\%$   $\text{Na}_2\text{O}$ - $75\%$   $\text{NaAlSi}_x\text{O}_{2x+2}$ . (Состав стекла выражен в молекулярных процентах). Синтез осуществлялся из  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  квалификации «хч»,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  квалификации «чда». Шихту тщательно перемешивали в ступке со спиртом, высушивали и плавил в платиновых тиглях в силитовой печи в течение 10—20 часов при температуре 1623 К. Инфракрасные спектры в области 400—1200  $\text{см}^{-1}$  были получены на спектрофотометре Specord-75IR. Образцы были приготовлены в виде спиртовой суспензии на окнах КВг.

На рис. 1 представлены ИК-спектры исследованных стекол. В инфракрасных спектрах алюмосиликатных стекол также, как и в спектрах силикатных стекол [3, 8] доминируют две полосы с максимумами в области 970—1050  $\text{см}^{-1}$  и 820—925  $\text{см}^{-1}$ . Первая полоса обусловлена антисимметричными валентными колебаниями мостиков  $\text{Si-O-Si(Al)}$ , а полоса в области 820—925  $\text{см}^{-1}$  — валентными колебаниями немостиковых связей  $\text{Si-O}$ . Кроме этих двух полос в ИК-спектрах наблюдается полоса с максимумом в области 675—790  $\text{см}^{-1}$ , связанная с колебаниями тетраэдров  $\text{AlO}_4$ , которые накладываются на симметричные валентные колебания связей  $\text{Si-O-Si}$  и полоса в области 460—475  $\text{см}^{-1}$ , отнесенная к деформационным колебаниям сложных алюмосиликатных анионов [5, 7, 8].

Полоса в области 970—1050  $\text{см}^{-1}$  обусловлена антисимметричными колебаниями мостиковых связей  $\text{Si-O-Si(Al)}$  в анионных группировках различного строения. В [1] показано, что в спектрах растворов натрийсиликатных стекол эта полоса разрешается на несколько полос, соответствующих колебаниям мостиковых связей в силикатных анионах, имеющих каркасную, листовую и цепочечную структуру. Частота этих колебаний уменьшается при уменьшении степени полимеризации анионов, т. е. от каркасных к цепочечным. Это приводит к тому, что при деполимеризации структуры стекла полоса антисимметричных колебаний мостиков  $\text{Si-O-Si(Al)}$  смещается в область более низких частот.

На рис. 2 и 3 представлено изменение частоты антисимметричных колебаний мостиковых связей в зависимости от содержания избыточного количества  $\text{Na}_2\text{O}$  и от-

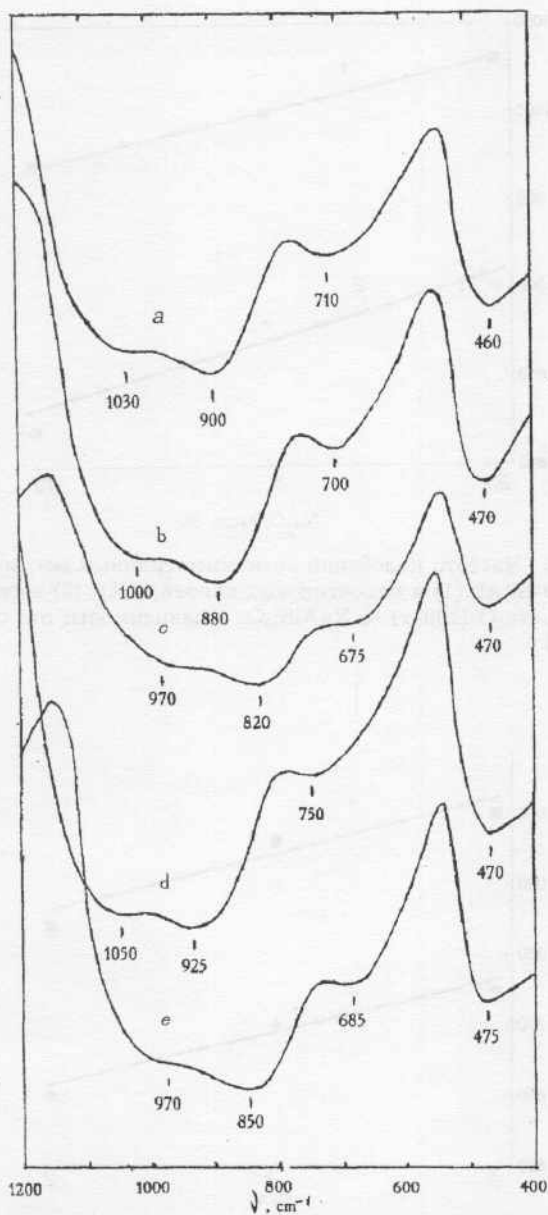


Рис. 1. Инфракрасные спектры стекол системы  $x\% \text{Na}_2\text{O} - (100-x)\% \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , где  $x = 25$ (a), 33(b), 40(c) и  $25\% \text{Na}_2\text{O} - 75\% \text{NaAlSi}_x\text{O}_{2x+2}$ , где  $x=5$  (d), 2(e)

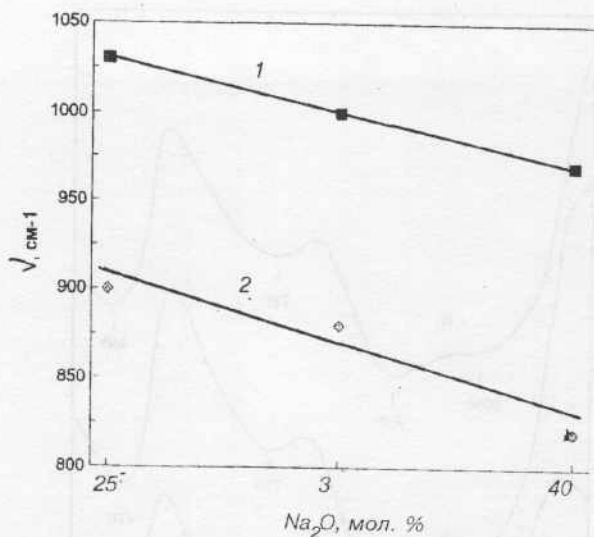


Рис. 2. Частота колебаний антисимметричных мостиковых связей Si-O-Si(Al) (1) и немостиковых связей Si-O $^-$  (2) в стеклах системы  $x\% \text{Na}_2\text{O}-(100-x)\% \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  в зависимости от содержания  $\text{Na}_2\text{O}$

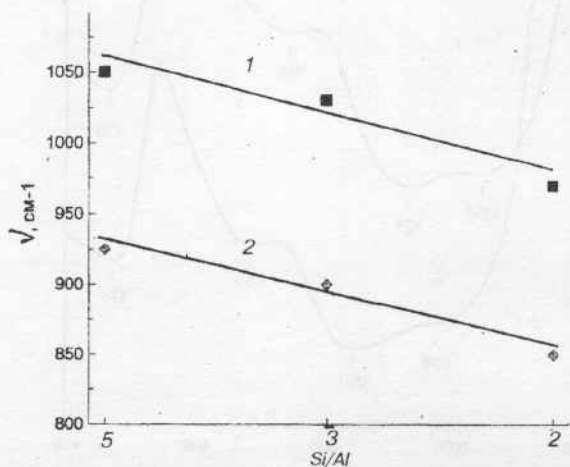


Рис. 3. Частота колебаний антисимметричных мостиковых связей Si-O-Si(Al) (1) и немостиковых связей Si-O $^-$  (2) в стеклах системы  $25\% \text{Na}_2\text{O}-75\% \text{NaAlSi}_x\text{O}_{2x+2}$  в зависимости от отношения Al/Si

ношения Si/Al. В обоих случаях наблюдается понижение частоты этих колебаний, что свидетельствует о деполимеризации силикатных анионов в стекле. Это согласуется с моделью строения алюмосиликатных стекол, предложенной нами ранее [2]. На основании изучения алюмосиликатных стекол методом спектроскопии комбинационного рассеяния света было показано, что при взаимодействии оксида натрия с алюмосиликатными анионами в расплаве имеет место их селективная модификация: с одной стороны, происходит деполимеризация силикатной составляющей расплава, с другой стороны, в расплавах сохраняются высокополимеризованные алюмосиликатные группировки, отношение Al/Si в которых систематически увеличивается. Оба этих процесса должны приводить к понижению частоты антисимметричных колебаний мостиковых связей Si-O-Si(Al) в инфракрасных спектрах алюмосиликатных стекол.

На этих же рисунках показано, что частота колебаний немостиковых связей Si-O<sup>-</sup> также уменьшается при увеличении содержания Na<sub>2</sub>O и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в стеклах. Это коррелирует с увеличением длины немостиковых связей при увеличении степени деполимеризации силикатных анионов [4].

Таким образом, проведенные ИК — спектроскопические исследования подтверждают предложенную нами ранее модель строения алюмосиликатных стекол и расплавов с отношением  $M_2O/Al_2O_3 > 1$ , основанную на представлении о селективной деполимеризации алюмосиликатных анионов.

Работа была выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 95-05-14980).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Быков В. Н., Хохряков А. А., Анфилогов В. Н. ИК—спектры излучения и строение растворов силикатных стекол в расплавах хлоридов щелочных металлов// Расплавы, 1987, № 6, с. 93—96.
2. Быков В. Н., Анфилогов В. Н., Кузнецов С. В. Структура алюмосиликатных расплавов по данным спектроскопии КР//Геохимия, 1996, № 4, с. 331—337.

3. Власов А. Г., Позубенков А. Ф., Севченко Н. А., Флоринская В. А., Чеботарева Т. Е., Чернева Э. Ф. Инфракрасные спектры щелочных силикатов. Л., Химия, 1970, 344 с.
4. Либай Р. Структурная химия силикатов. М., Мир, 1987, 356 с.
5. Кусабираки К., Сираиси Ю. Эмиссионная ИК-спектроскопия расплавленных систем  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  // Нихон киндзоку гаккаиси, 1981, Т. 45, № 9, с. 888—895.
6. McMillan P., Piriou B. and Navrotsky A. A Raman spectroscopic study of glasses along the joins silica-calcium aluminate, silica-sodium aluminate and silica-potassium aluminate // Geochim. et Cosmochim. Acta, 1982. V. 46, № 11, p. 2021—2037.
7. Poe B. T., McMillan P. F., Angell C.A., Sato R. K. Al and Si coordination in  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  glasses and liquids: A study by NMR and IR spectroscopy and MD simulations // Chemical Geology, 1992, V. 96, p. 333—349.
8. Taylor W. R. Application of infrared spectroscopy to studies of silicate glass structure: Examples from the melilite glasses and the systems  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  and  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  // Proceedings Indian Academy of Sciences, Earth and Planetary Sciences, 1990. V. 99, p. 99—117.