

В. Е. Еремяшев, А. Ю. Волков, В. Н. Быков

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРУКТУРА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{--Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$

V. E. Eremiashev, A. Yu. Volkov, V. N. Bykov

INFRARED SPECTRA AND STRUCTURE OF GLASSES OF $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{--Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ SYSTEM

Aluminosilicate glasses of $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{--Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ system are studied by infrared spectroscopy. IR spectra was interpreted and compared with the data for $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{--Na}_2\text{O}$ and $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ systems. Influence Al content and degree of polymerization on behavior of stretching vibrations of Si–O–Si(Al) bridges and non-bridging Si–O were established.

Алюминий является важнейшим компонентом природных расплавов и стекол и оказывает большое влияние на их структуру и физико-химические свойства. В работе [1] методом ИК спектроскопии было исследовано строение высокощелочных стекол с отношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$ с постоянным отношением Si/Al. Было выявлено влияние содержания оксида натрия и, соответственно, деполимеризации структуры стекол на положение полос в ИК спектре. В настоящей работе методом инфракрасной спектроскопии были исследованы стекла системы $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{--Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Особенности и сложность данной системы обусловлены тем, что при переходе от $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ к $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ происходит не только увеличение числа немостиковых атомов кислорода приходящихся на один катион-стеклообразователь (НМК/Т), что характеризует степень деполимеризации структуры стекла, но и увеличение соотношения Si/Al. Крайние члены этой системы являются типичными представителями стекол с каркасной ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) и слоистой ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) структурами, что позволяет сопоставить полученные данные с результатами исследования стекол системы $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

Для проведения исследований данной системы были синтезированы стекла состава: X мол. % · $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ + (100–X) мол. % · $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, где X = 10, 30, 50, 70, 90. Для синтеза стекол использовались реактивы Na_2CO_3 квалификации «хч» и SiO_2 и Al_2O_3 квали-

фикации «чда». Исходные смеси сплавляли в платиновых тиглях в силитовой печи при температуре 1000 °С и выдерживали в печи с платиновым нагревателем при температуре 1300 °С в течение 12 часов. После гомогенизации расплав отливали в графитовую форму и охлаждали на воздухе. В таблице приведен химический состав полученных стекол. Образцы для исследования были приготовлены по стандартной методике [1]. ИК спектры пропускания полученных образцов были зарегистрированы в диапазоне 400–1800 см⁻¹ на спектрометре UR-20.

На рисунке представлены полученные инфракрасные спектры. В спектре стекла состава NaAlSi₃O₈ в области 1000–1100 см⁻¹ наблюдается интенсивная полоса поглощения, обусловленная антисимметричными валентными колебаниями мостиков Si-O-Si(Al) [1, 2, 4]. Со стороны высоких частот эта полоса осложнена плечом в области 1100–1150 см⁻¹, также связанным с колебаниями этого типа. С уменьшением содержания алюминия в составе стекла максимум этой полосы смещается с 1040 до 1090 см⁻¹ с одновременным исчезновением плеча. Вместе с тем появляется поглощение в области 960 см⁻¹, связанное с симметричными валентными колебаниями немостиковых связей Si-O. Наблюдаемая во всех спектрах полоса в области 400–500 см⁻¹ при переходе к стеклу состава Na₂Si₂O₅ уширяется и становится несимметричной за счет плеча со стороны высоких частот с максимумом 510 см⁻¹. По данным [4, 7], эта полоса связана с деформационными колебаниями сложных алюмосиликатных анионов. Во всех спектрах в области 600–900 см⁻¹ наблюдается поглощение, которое обычно связывают с колебаниями тетраэдров AlO₄ и симметричными валентными колебаниями связи Si-O-Si [6]. Анализ формы этой полосы в спектре стекла состава Na₂Si₂O₅ позволяет предположить, что симметричным валентным колебаниям связи Si-O-Si соответствует поглощение только в интервале частот 750–800 см⁻¹, тогда как плечо

Таблица

Состав стекол

Образец	Состав по синтезу, вес. %			Состав по анализу, вес. %			НМК/Т	Si/Al
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂		
10Ds	13.89	17.63	68.48	14.28	17.65	66.67	0.1	6
30Ds	18.13	13.92	67.95	17.12	14.16	66.17	0.3	8.29
50Ds	22.49	10.09	67.41	23.20	10.05	66.51	0.5	11.36
70Ds	25.83	7.03	66.98	25.20	6.31	67.88	0.6	14.04
90Ds	31.65	2.08	66.27	31.80	2.16	65.02	0.9	54.24
100Ds	34.03	0.00	65.97	34.30	0.00	65.23	1	∞

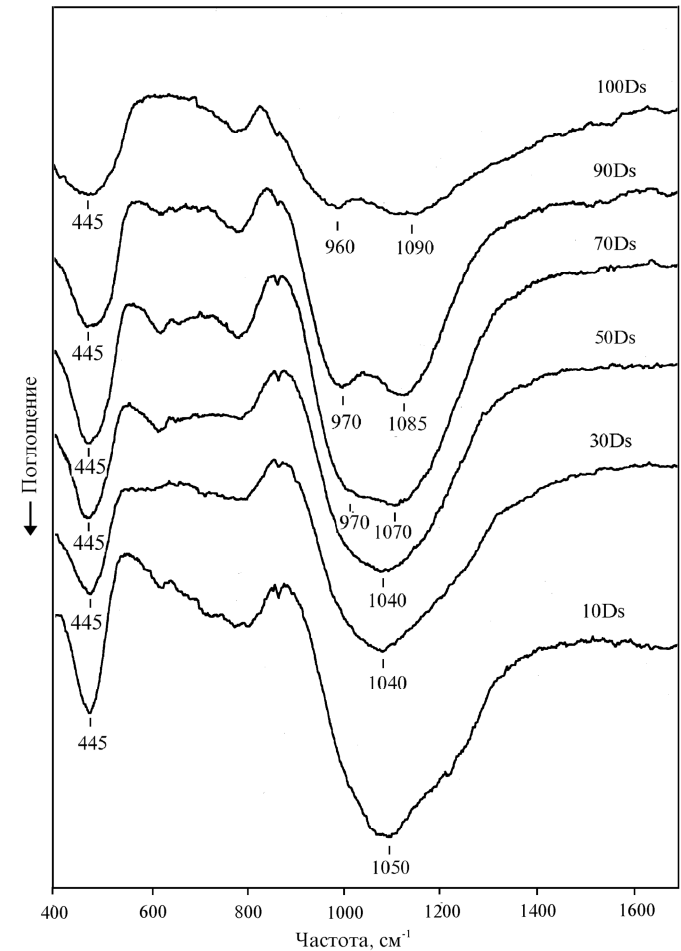


Рис. ИК-спектры исследованных стекол при температуре 20 °С. (Цифра – мол. % $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ в составе стекла).

с максимумом 700 см^{-1} , присутствующее в спектрах алюмосиликатных стекол и отсутствующее в стекле состава $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, обусловлено колебаниями тетраэдров AlO_4 . Данная интерпретация согласуется с теоретическими расчетами частот колебаний, выполненными в работах [3, 5].

Сравнение полученных данных с результатами исследования стекол системы $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ показало, что спектры стеклообразного SiO_2 и стекла состава $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ подобны, что отражает

сходство их структуры (трехмерная сетка из тетраэдров TO_4 , где $\text{T}=\text{Si, Al}$). В стекле состава $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ полоса, обусловленная антисимметричными валентными колебаниями мостиков Si-O-Si(Al) имеет максимум около 1090 см^{-1} , и в ИК спектрах стекол систем $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ее поведение различно: в силикатной системе при уменьшении доли оксида натрия ее максимум смещается до 1100 см^{-1} , а в алюмосиликатной системе – до 1050 см^{-1} . Разница в поведении максимума этой полосы связана с тем, что в алюмосиликатной системе увеличение степени полимеризации при уменьшении содержания Na_2O сопровождается замещением атомов кремния атомами алюминия.

Сравнение положения полос в ИК спектрах исследованных стекол и ранее изученных стекол разреза $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-Na}_2\text{O}$ позволило установить сходный характер изменения положения полос [1]. При увеличении содержания Na_2O происходит уменьшение частоты колебаний немостиковых связей. Но для стекол системы $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ можно выделить некоторые особенности: частота колебаний антисимметричных валентных колебаний связей Si-O-Si(Al) выше, и при уменьшении доли альбитового компонента в составе стекла смещение полос меньше. Это связано с тем, что процесс деполимеризации в изученной системе менее выражен, чем в системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-Na}_2\text{O}$.

Выводы:

1. Изменения в инфракрасных спектрах стекол системы $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ связаны с двумя факторами: изменением степени полимеризации структуры стекла (уменьшение доли мостиков Si-O-Si(Al) и увеличение доли немостиковых связей Si-O) и замещением атомов алюминия атомами кремния.

2. В ИК спектрах стекол систем $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ при переходе от стекол с каркасной структурой к стеклам со слоистой структурой ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) поведение максимума полосы антисимметричных валентных колебаний мостиков Si-O-Si(Al) различное.

3. В ИК спектрах стекол системы $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ смещение полос в области антисимметричных валентных колебаний мостиковых связей менее значительное, чем в стеклах системы $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-Na}_2\text{O}$. Из двух ранее указанных факторов, вызывающих это смещение, в системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, влияние Al является более значительным.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 01-05-96426).

Литература

1. Быков В. Н., Анфилов В. Н., Осипов А. А. Структура алюмосиликатных стекол: исследование методом ИК-спектроскопии // Уральский минералогический сборник № 6. Миасс: ИМин УрО РАН, 1996. С. 134–142.
2. Власов А. Г., Позубенков А. Ф., Севченко И. А., Флоринская В. А., Чеботарева Т. Е., Чернеева Э. Ф. Инфракрасные спектры щелочных силикатов. Л.: Химия, 1970. 344 с.
3. Лазерев А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л.: Наука, 1968. 347 с.
4. Позубенков А. Ф., Флоринская В. А. Связь структуры натриево-силикатных стекол с их свойствами // Стеклообразное состояние. М.: Наука, 1964. С. 192–200.
5. Степанов Б. И., Прима А. М. Колебательные спектры силикатов. II. Интерпретация спектров стекол // Оптика и спектроскопия. М.: Наука, 1958. Т. V. Вып. 1. С. 15–22.
6. 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.
7. Taylor W. R. Application of infrared spectroscopy to studies of silicate glass structure: Examples from the melilite glasses and the systems $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ and $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Proceeding Indian Academy of Sciences. Earth and Planetary Sciences, 1990. V. 99. P. 99–117.

