

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ФИЗИКА и ХИМИЯ СТЕКЛА

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ,
НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ. СТЕКЛА, КЕРАМИКА,
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ОКСИДЫ И ПОКРЫТИЯ.
НАНОЧАСТИЦЫ, НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОКОМПОЗИТЫ

ТОМ 41

№ 1

2015



«НАУКА» С.-ПЕТЕРБУРГ

© Гусарова Т. С.,* Апакова И. Э.,* Полякова И. Г.,**
Сычева Г. А.,** Януш О. В.,**

НАИМЕНЬШИЕ ЭЛЕМЕНТЫ СТРУКТУРЫ СТЕКОЛ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ИХ СВОЙСТВА, ПО ДАННЫМ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

* Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров,
Россия, 198095, Санкт-Петербург, ул. И. Черных, 4

** Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2,
e-mail: o.v.yanush@inbox.ru

Дается краткий обзор результатов исследований элементов среднего порядка в структуре оксидных стекол на базе предложенных в начале 80-х гг. прошлого века приемов обработки колебательных спектров стекол методами хеометрики. Показано, что в рамках предложенного подхода удастся получать информацию о стехиометрии и концентрациях образующихся в стеклах устойчивых молекулярных группировок постоянного состава и на этой основе интерпретировать и рассчитывать их свойства, а также предсказывать составы, отвечающие оптимальным значениям характеристик стекол, интересных для практики.

Ключевые слова: силикатные, боратные, германатные, теллуритные, фосфатные стекла, хеометрика, колебательная спектроскопия.

Исследователей всегда интересовал вопрос о том, какие элементы структуры стекол определяют их свойства. Длительное время считалось, что для объяснения «аномального» поведения свойств боратных и германатных стекол основное значение имеет координационное число катиона-стеклообразователя. Исследования Ф. Дж. Брея показали, что положение максимумов содержания четырехкоординированного бора определенно не соответствует расположению «аномальных» экстремумов других свойств (плотности, показателя преломления и т. п.), которые к тому времени уже в течение десятилетий интерпретировались именно с этих позиций. Заметим, что подобное же заключение можно сделать при сопоставлении свойств стекол и кристаллов [1], например, концентрационных зависимостей плотностей и долей четырехкоординированного бора (N_4) в бинарных щелочно- и щелочноземельно-боратных кристаллах и стеклах (рис. 1, а). В целом последовательное возрастание доли четырехкоординированного бора в диапазоне 0—33 мол. % оксида-модификатора сопровождается ростом плотности (либо уменьшением мольного объема) в соответствии с известным выражением $x/(1-x)$, однако в диапазоне 33—100 %, где доля четырехкоординированного бора N_4 в кристаллах, как правило, скачком (в области 25—40 мол. % — для щелочных и в области 50 мол. % — для щелочноземельных катионов) снижается до нуля, эта корреляция совершенно не выполняется. При этом мольные объемы (либо плотности), достигнутые в области содержания 33 мол. % оксида-модификатора, при дальнейшем увеличении его концентрации остаются прак-

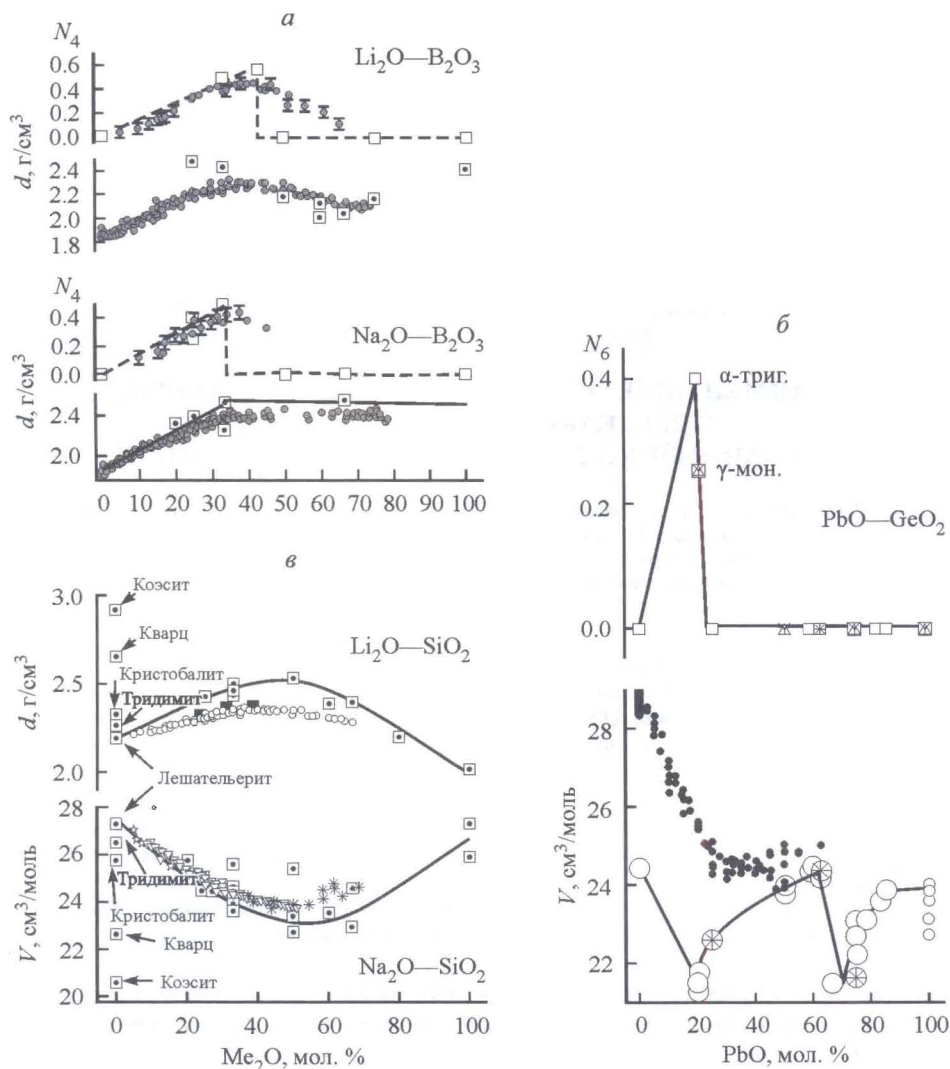


Рис. 1. Сопоставление концентрационных зависимостей плотностей (d) либо мольных объемов (V) и долей четырехкоординированного бора (N_4) в стеклах (мелкие символы) и кристаллах (крупные символы), а также шестикоординированного германия (N_6) в кристаллах (крупные символы) в бинарных щелочно-боратных (а), свинцовогерманатной (б) и щелочно-силикатных (в) системах.

тически неизменными. На примере натриевоборатной системы (рис. 1, а) это особенно отчетливо проявляется как для стекол, так и для кристаллов.

Та же участь постигла и долгое время считавшуюся неоспоримой «гипотезу Иванова—Евстропьева» об образовании шестикоординированного германия как причине «аномального» поведения свойств германатных стекол. Здесь при сопоставлении свойств стекол и кристаллов обнаруживаются даже по два «аномальных» экстремума (особенно отчетливо — в свинцовогерманатной системе, рис. 1, б) на диаграммах мольных объемов (либо плотностей кристаллов) в областях содержания 20 и 70 мол. % оксида-модификатора, т. е. в диапазоне, где шестикоординированный германий, судя по рентгеновским данным, отсутствует.

В связи с расширившимся диапазоном составов, в котором исследовались силикатные стекла, в них, по нашему мнению, также обнаруживает себя «аномальное»

поведение свойств («силикатная аномалия» [1], рис. 1, в), несмотря на то, что изменения координации иона кремния не происходит. Приходится признать, что структуры первой и второй координационных сфер катионов-стеклообразователей еще не определяют однозначно свойств стекол, а более крупные структурные элементы, например, кольца из полиэдров и способ их упаковки, не удастся однозначно идентифицировать существующими на сегодня методами исследования.

Контуры колебательных спектров оксидных стекол, которые, казалось бы, и несут информацию о химических связях, весьма сложны, содержат множество «элементарных» фойхтовских компонент, которые к тому же принадлежат колебаниям «нормальных координат». В начале 80-х гг. XX в. нами был предложен новый подход [1—5] к обработке колебательных спектров оксидных стекол, в рамках которого было показано, что колебательные спектры любой концентрационной серии стекол обладают свойством аддитивности в том смысле, что во всем исследуемом спектральном диапазоне они могут быть представлены в виде суммы нескольких «принципиальных спектральных компонент» — ПСК (Principal Spectral Components — в терминах хемометрики), принадлежащих устойчивым продуктам химического взаимодействия исходных оксидов и являющихся наименьшими («истинными») элементами среднего порядка, определяющими свойства стекол. Эти продукты химического взаимодействия были названы группировками постоянной стехиометрии (ГПС). Для нахождения ПСК по экспериментальным данным создается таблица (матрица), строки которой заполняются значениями интенсивностей колебательного спектра на фиксированных частотах для каждого образца. Количество строк отвечает количеству образцов различного состава. Далее определяется количество линейно независимых строк матрицы — количество различных ГПС, и находятся принадлежащие им индивидуальные колебательные спектры, ПСК. Обработка спектров проводится методами хемометрики: Уоллеса—Каца и разрешения кривых (MCR — Multivariate Curve Resolution).

В качестве примера на рис. 2, а представлен общий вид спектров комбинационного рассеяния (КР) стекол системы $x\text{BaO}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ и выделенных трех ПСК (рис. 2, б), суммированием которых все спектры могут быть воспроизведены с точностью, определяемой уровнем шумов (толщиной линии). Важно отметить, что ПСК, найденные методами Уоллеса—Каца и MCR, практически совпадают.

Тщательное измерение относительных интенсивностей КР либо ИК спектров наряду с использованием уравнения баланса масс типа

$$\frac{I_{\text{B}_2\text{O}_3}}{\sigma_{\text{B}_2\text{O}_3}} + \dots + \frac{4}{5} \frac{I_{\text{BaO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3}}{\sigma_{\text{BaO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3}} + \frac{2}{3} \frac{I_{\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3}}{\sigma_{\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3}} + \dots + \frac{1}{2} \frac{I_{\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3}}{\sigma_{\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3}} = x_{\text{B}_2\text{O}_3}$$

(здесь I — интенсивности ПСК на фиксированной частоте, σ — сечения рассеяния либо поглощения на выбранных длинах волн) позволяет рассчитать диаграмму содержания ГПС. Диаграмму целесообразно рассчитывать в исходных оксидах (по Аппену), поскольку только их концентрация доподлинно известна. Полученная таким образом диаграмма содержания ГПС (рис. 2, в, часть 2) явно коррелирует с фазовой диаграммой (рис. 2, в, часть 1). Обращает на себя внимание наблюдаемый в большинстве случаев линейный характер получаемых зависимостей содержания ГПС от состава (область «псевдобинарности», рис. 2, в, часть 2). Такое поведение может быть связано, например, с крупным размером группировок, образованных из достаточно большого числа молекул исходных оксидов. В результате закон действия масс сменяется так называемым правилом «произведения растворимости». Заметим, что Круг-Му еще в 1964 г. оценил по рентгеновским данным характерное расстояние между катионами бария в бариевообратных стеклах в $6.9 \text{ \AA}$ [6]. Этот результат может

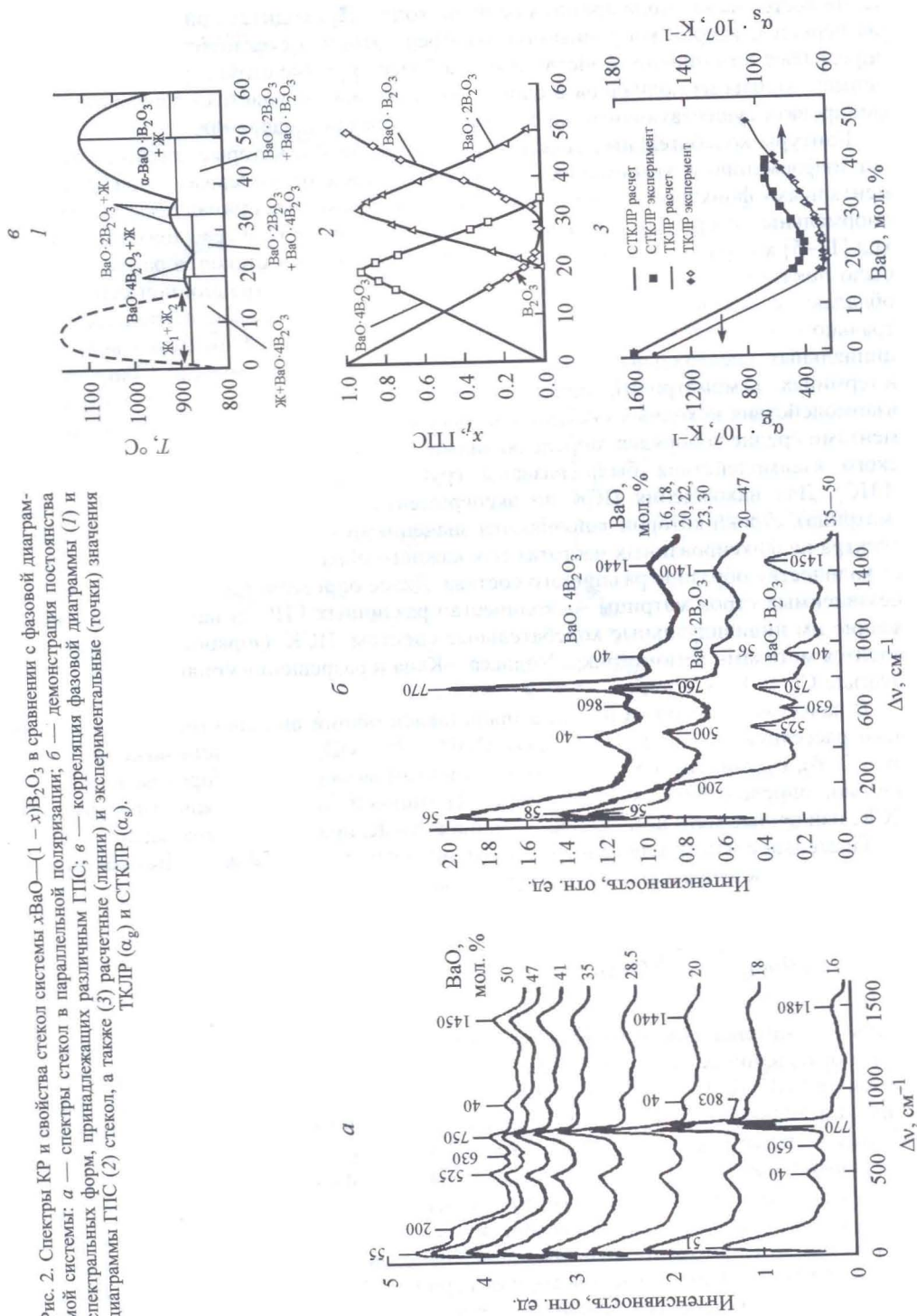


Рис. 2. Спектры КР и свойства стекол системы $x\text{BaO}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ в сравнении с фазовой диаграммой системы: а — спектры стекол в параллельной поляризации; б — демонстрация постоянства спектральных форм, принадлежащих различным ГПС; в — корреляция фазовой диаграммы (точки) значения ТКЛР (α_g) и СТКЛР (α_s).

Выбор формул для расчета свойств стекол в зависимости от способа выражения состава

Способ выражения состава стекол	Показатель преломления, n	Плотность, d	Мольный объем, v	Интенсивность ПСК, I	Скорость звука, c	Коэффициент расширения, α
Объемные доли	n	d	$1/v$	I	$1/c$	α
Мольные доли	nv	$d \cdot v = m$	v	$I \cdot v$	v/c	$\alpha \cdot v$
Массовые доли	n/ρ	$1/d$	$1/dv$	$1/d$	$1/dc$	α/d

означать, что реальная химическая формула группировки не $\text{BaO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$, а $n(\text{BaO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3)$, где $n \gg 1$.

Диаграмма содержания ГПС позволяет рассчитать на ее основе аддитивные свойства стекол, такие, например, как плотность, показатель преломления, термический и «структурный термический» линейные коэффициенты расширения ТКЛР и СТКЛР (рис. 2, в, часть 3), доля четырехкоординированных атомов бора и др. [1]. Хорошее соответствие рассчитанных в рамках предложенного подхода и экспериментальных зависимостей различных свойств наблюдается для всех тридцати исследованных нами к настоящему времени стеклообразующих систем на силикатной, боратной, германатной, фосфатной, теллуридной основах и в полных областях стеклообразования. При расчетах и построении зависимостей состав—свойство необходимо иметь в виду, что интенсивные свойства, получаемые отнесением экстенсивных свойств к единичному объему, числу частиц (молю) или единичной массе, являются линейными функциями соответственно объемных, мольных либо массовых долей компонентов стекла [1, 5]. Таким образом, зависимости удельных величин от состава в области «псевдобинарности» являются линейными функциями только в некоторых «естественных» для каждой величины координатах (см. таблицу). Так, показатель преломления, плотность, коэффициент термического расширения и другие нелинейно зависят от состава, выраженного в мольных долях (рис. 3, а, кривая 1), но линейны в объемных процентах [1] (рис. 3, а, кривая 2). Попытки выразить удельные величины в «чужих» переменных приводят к дробно-линейным зависимостям. Такие соображения полезно принимать во внимание при расчетах свойств стекол. Величины, расположенные в каждой из трех нижних строк таблицы, линейно связаны друг с другом, поэтому в области составов, где в стекле присутствуют только две ГПС (область «псевдобинарности»), на диаграмме свойство—свойство должна наблюдаться прямая линия. Это заключение привело к получению весьма четких свидетельств существования ГПС, состав которых отвечает расположению изломов на экспериментальных зависимостях свойство—свойство (рис. 3, кривые 2—е).

В дальнейшем подтвердилось, что обнаруженным с помощью предложенного метода анализа колебательных спектров стекол ГПС всегда либо отвечают составы известных кристаллов, либо стехиометрия ГПС указывает на существование еще не открытых соединений, что несколько детализирует известную гипотезу о подобии структуры стекол и кристаллов. Так, впервые предсказанные в рамках данного подхода соединения ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot (9 \pm 1)\text{GeO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot (8 \pm 1)\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{TeO}_2 \cdot 2\text{PbO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $2\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $6\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, и др.) были позднее подтверждены рентгеновскими исследованиями [1], что также свидетельствует в пользу развитого подхода.

Заметим, что только приблизительно в половине случаев при исследовании колебательных спектров стекол контуры ПСК до некоторой степени подобны спектрам соответствующих кристаллов, но частотные положения их максимумов обычно заметно смещены (на десятки обратных сантиметров), а в остальных случаях спектрам известных кристаллов не соответствует ни один из полученных ПСК. Единственный

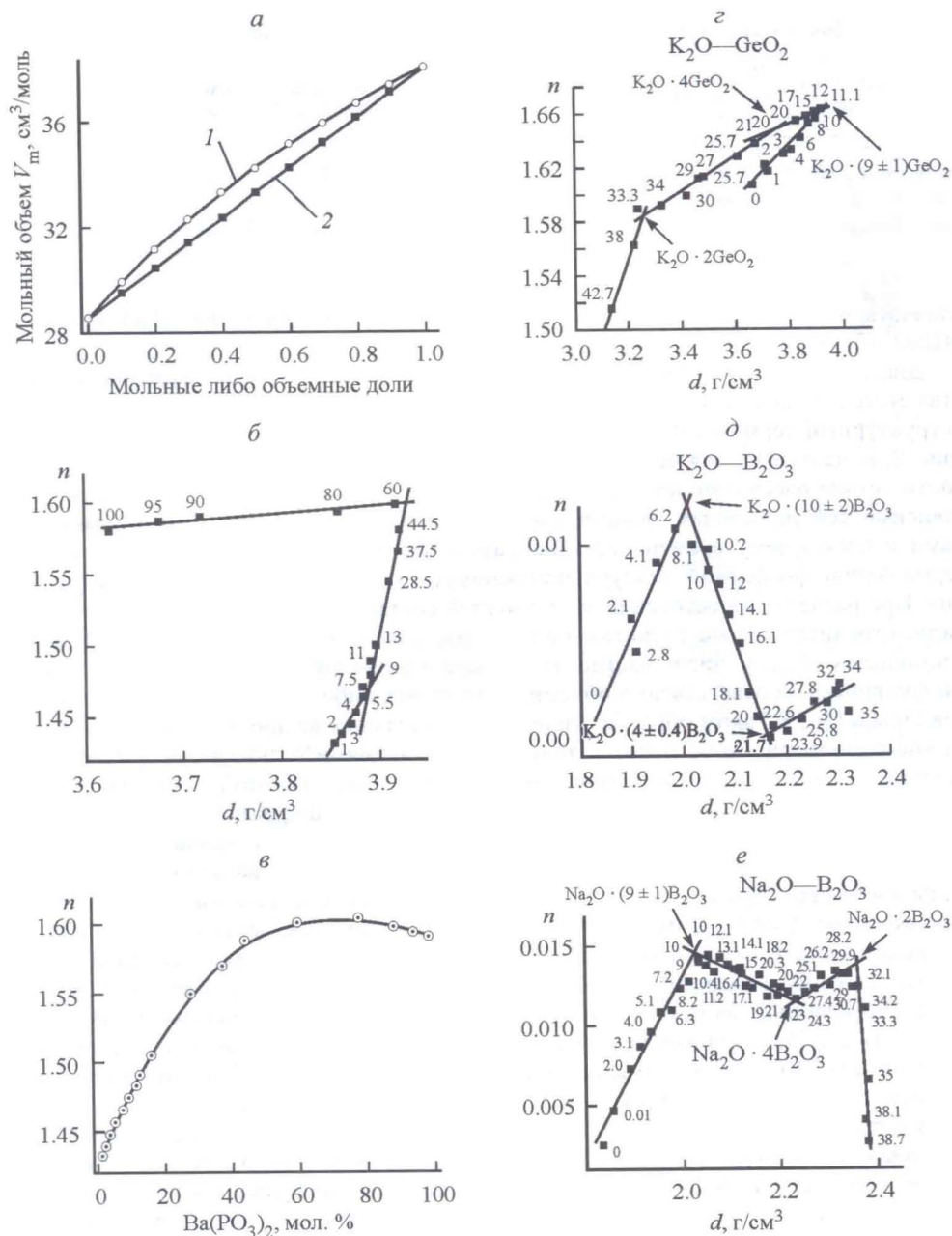


Рис. 3. Иллюстрация результата «неправильного» (а, зависимость 1; в) и «правильного» (а, зависимость 2; б, з, д, е) выбора координат (а — гипотетическая система), а также определение состава ГПС при правильном выборе координат в соответствии с таблицей (з, д, е). Здесь d — плотность, n — показатель преломления. Рисунки д и е для большей выразительности преобразованы вычитанием наклонной прямой, что привело к изменению значений по оси ординат.

встретившейся в нашей практике пример точного соответствия структуры и частотного положения полос спектров стекол и кристаллов (частоты совпадали с точностью до 2 см^{-1}) наблюдался в системе $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3$ для стехиометрий 1 : 4 и 2 : 5 [7].

С точки зрения уточнения теории колебательных спектров стекол, по-видимому, придется принять во внимание, что индивидуальные спектры образующихся в стекле молекулярных группировок постоянной стехиометрии остаются строго постоянными во всей концентрационной области их существования. Полосы колебательного спектра стекла смещаются (трансформируются) с изменением состава только лишь потому, что контур новой образующейся ГПС примешивается к уже существующей группировке, концентрация которой убывает.

В практическом плане достоинство предложенного подхода заключается в возможности предсказания новых соединений, а также составов стекол с заданными свойствами, например, с низким уровнем светорассеяния — ниже, чем плавленого кварца, как, например, для стекла системы $\text{NaPO}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$, исследованного в [8, 9], построенного из ГПС одного типа, что исключает развитие флуктуаций концентрации, являющихся основной причиной светорассеяния. Были предсказаны также стекла с рекордно высокими значениями постоянной Керра, обогащенные группировками, содержащими ниобий, перспективные для создания элементов фотоники [10]. Экстремальные значения оптических постоянных исследованных нами стекол на основе оксидов тяжелых металлов определяют пристальный интерес к ним в последние годы из-за широких возможностей использования их в качестве материалов для нелинейных оптоэлектронных устройств, рамановских усилителей и активных сред для лазеров.

Изложенный подход был развит на базе работ отечественных исследователей структуры и свойств стекол, прежде всего, В. А. Флоринской, а также близких идей, высказанных ранее А. А. Лисененковым. В настоящее время родственные описанным выше ГПС структурные элементы среднего порядка в стеклах исследуются в рамках термодинамического подхода, разработанного академиком М. М. Шульцем, Б. А. Шахматкиным и Н. М. Ведищевой, а также с позиций полиморфоидной идеологии в применении к халькогенидным стеклообразующим системам, развиваемой профессором В. С. Минаевым. С учетом имевших место дискуссий в заключение приведем замечание Л. В. Максимова: «Замечательно, что столь разные идеологии, положенные в основу перечисленных подходов, приводят к сходным результатам».

Заключение. Цель проводимых исследований заключалась в развитии и распространении концепции группировок постоянной стехиометрии, позволившей определить состав и концентрации продуктов взаимодействия оксидов в неорганических стеклах из анализа их колебательных спектров, и на этой основе описать их структуру. Выделение группировок постоянной стехиометрии позволяет предсказать образование соответствующих соединений без изучения кристаллизации стекол. На этой основе также могут быть рассчитаны их свойства, а также предсказаны области составов, в которых стекла будут обладать оптимальными значениями эксплуатационных параметров: минимальными потерями на светорассеяние, максимальными рамановским коэффициентом усиления и коэффициентом Керра. Такие стекла были рекомендованы для использования в качестве эффективной среды для рамановских волоконных лазеров и усилителей и в безынерционных переключателях, основанных на эффекте Керра.

Список литературы

1. Yanush O. V., Markova T. S. New Interpretation of Oxide Glasses Properties on the Basis of Constant Stoichiometry Groupings (CSG) Concept // Properties and Structure of Oxide Glasses / Eds V. P. Klyuev, B. Z. Pevzner. T.C. 37/661 (2), Fort P. O., Trivandrum-695 023, Kerala, India: Research Signpost, 2010. P. 1—44.

2. Януш О. В., Кабанов В. О., Карапетян Г. О., Мухитдинова И. А. Расчет физико-химических и оптических свойств стекол по данным колебательной спектроскопии // Стеклообразное состояние. Тез. VII Всес. совещ. Л.: Наука, 1981. С. 66—67.
3. Мухитдинова И. А., Кабанов В. О., Кириенко И. А., Подольская Т. Н., Полухин В. Н., Януш О. В. Колебательные спектры и структура стекол системы NaF—GeO₂ // Журн. прикл. спектроскопии. 1984. Т. 41. № 6. С. 944—950.
4. Януш О. В., Кабанов В. О., Карапетян Г. О., Мухитдинова И. А. Расчет показателя преломления и плотности натриевогерманатных стекол // Физ. и хим. стекла. 1984. Т. 10. № 2. С. 230—235.
5. Кабанов В. О., Януш О. В. О существовании структурных элементов определенного состава в оксидных стеклах // Физ. и хим. стекла. 1987. Т. 13. № 4. С. 524—535.
6. Krogh-Moe J. An X-Ray Study of Barium Borate Glasses // Phys. Chem. Glasses. 1962. V. 3. N 6. P. 208—212.
7. Зубкова Л. В., Пивоваров М. М., Януш О. В. Исследование стекол системы B₂O₃—Sb₂O₃ методом спектроскопии комбинационного рассеяния // Физ. и химия стекла. 1994. Т. 20. № 1. С. 36—49.
8. Anan'ev A., Bogdanov V., Maksimov L., Rusan V., Smerdin S., Yanush O. Structural Peculiarities of Phosphate Glasses for Fiber Optic Applications // Proc. SPIE 5946. Optical Materials and Applications, 2006. 594602. doi:10.1117/12.639054.
9. Anan'ev A., Bogdanov V., Maksimova L., Yanush O. Fluctuation Inhomogeneities of Glasses and Melts Studied by Light Scattering Spectroscopy and High Temperature Acoustic Methods // Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B. 2012. V. 53. N 3. P. 107—114.
10. Lipovskii A. A., Tagantsev D. K., Apakova I. E., Markova T. S., Yanush O. V., Donato M. G., Sirleto L., Messina G., Righini G. C. Mid-Range Structure of Niobium-Sodium-Phosphate Glasses // J. Phys. Chem. B. 2013. V. 117. Is. 5. P. 1444—1450.