

СТРУКТУРА РАСПЛАВА B_2O_3 ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Осипова Л.М., Осипов А.А., Быков В.Н.

Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс

armik@ilmeny.ac.ru (35135)7-02-86 тел.: (35135)7-04-08

Методом высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) изучена структура стекол и расплавов B_2O_3 при температурах от 20 до 1025°C. Для возбуждения спектров КР использовался мощный импульсный лазер и стробируемая система счета фотонов. Для сопоставления спектров, полученных при разных температурах, была проведена их корректировка на термическую населенность колебательных уровней.

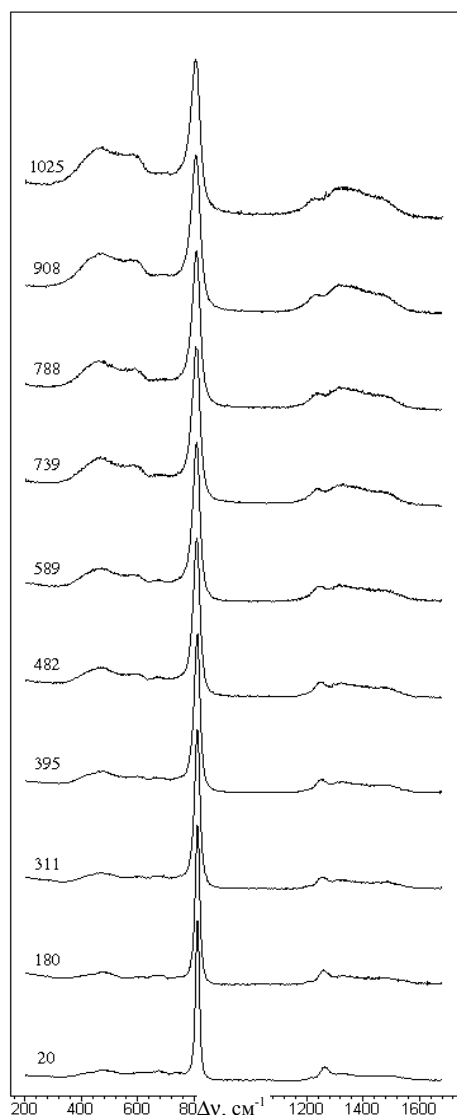


Рис.1. Спектры КР стекол и расплавов B_2O_3 (числа у спектров соответствуют температуре образца в °C).

Полученные спектры представлены на рис. 1. На основании большого количества исследований стеклообразного B_2O_3 [1,2,3,4] установлено, что полоса с максимумом 808 cm^{-1} обусловлена «дышащими» колебаниями борксолевых колец. Согласно [5], группа полос в интервале 1200-1600 cm^{-1} обусловлена антисимметричными валентными колебаниями базовых структурных единиц BO_3 . Небольшая ширина полос ~1215 и ~1260 cm^{-1} в спектрах стеклообразного B_2O_3 , а также характер температурной зависимости их интенсивностей позволяет предположить, что данные линии связаны с колебаниями треугольников BO_3 , входящих в состав борксолевых групп. Так, в [2], полоса 1260 cm^{-1} отнесена к колебаниям B-O' связей в треугольниках BO_3 , образующих борксолевые кольца, где O' не входит в состав кольца. В то же время, широкие линии КР в области частот 1260-1600 cm^{-1} , обусловлены колебаниями единиц BO_3 , которые не связаны в борксолевые кольца, а образуют неупорядоченную борокислородную сетку. Полосы в области низких частот (300-800 cm^{-1}), обусловлены деформационными колебаниями планарных треугольников BO_3 , также не входящих в состав борксолевых групп [2].

Увеличение относительной интенсивности полос в областях 1260-1600 cm^{-1} и 300-800 cm^{-1} , при увеличении температуры, показывает, что при плавлении стеклообразного B_2O_3 происходит разрушение борксолевых колец и объединение высвободившихся треугольников BO_3 в неупорядоченную сетку.

Для количественного описания структурной перестройки, протекающей при плавлении стеклообразного B_2O_3 , можно использовать отношения интегральных интенсивностей полос [2]:

$$r_1 = \frac{I_{800}}{I_{300-800}}, \quad (1) \quad r_2 = \frac{I_{800}}{I_{1260-1600}}, \quad (2)$$

где I_{800} – интегральная интенсивность полосы на 808 cm^{-1} , $I_{300-800}$ – суммарная интегральная интенсивность контура в интервале частот от 300 до 820 cm^{-1} , $I_{1260-1600}$ – суммарная

интегральная интенсивность высокочастотного контура.

Кривые зависимостей $r_i(t)$ представлены на рис.2. В области температур ниже температуры стеклования T_g величины r_i слабо зависят от температуры и экспериментальные точки хорошо описываются прямой, параллельной оси абсцисс. При температурах выше T_g ,

зависимости $r_i(t)$ удовлетворительно описываются кривой второго порядка. Точка пересечения этих линий соответствует температуре стеклования расплава.

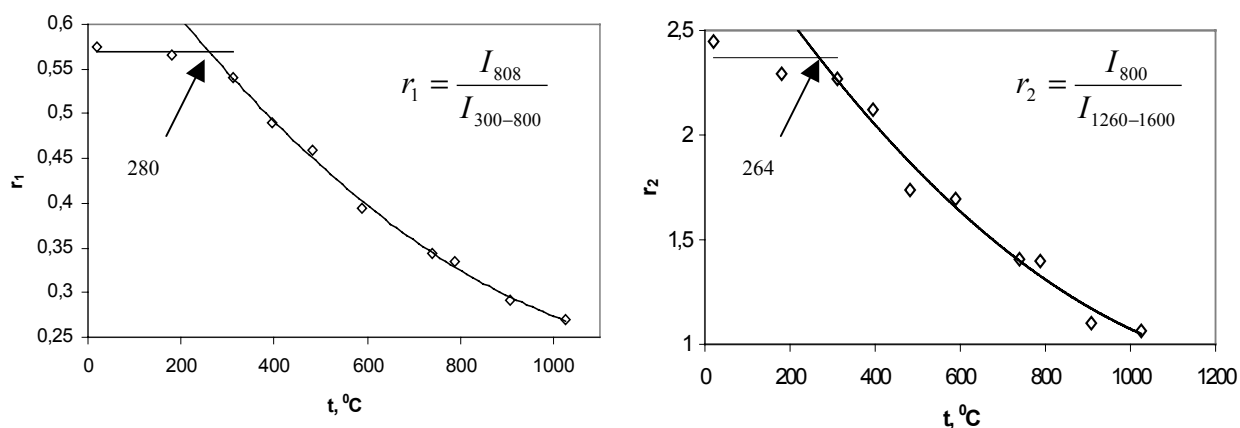


Рис. 2. Кривые зависимостей r_i от температуры.

Для получения оценочного значения энтальпии процесса образования бороксольных колец из треугольников BO_3 , по величинам $r_i(T)$ при $T > T_g$ использовалась зависимость вида [2]:

$$\ln \left[\frac{r_i}{A_i - r_i} \right] = \frac{B_i}{T} + C_i, \quad (3)$$

где A_i , B_i и C_i – константы, T – температура. Эта линия наилучшим способом описывает экспериментальные данные когда A_i равно среднему значению r_i в низкотемпературной области ($T < T_g$). В нашем случае $A_1 = 0,57$, $A_2 = 2,37$.

Значения ΔH_i определенные как линейная регрессия методом наименьших квадратов равны - $\Delta H_1 = -24 \pm 1$ кДж/мол. ($-5,8 \pm 0,3$ ккал/мол.) и $\Delta H_2 = -28 \pm 2$ кДж/мол. ($-6,7 \pm 0,5$ ккал/мол.), и находятся в хорошем соответствии с величиной $-6,4 \pm 0,4$ ккал/мол., приведенной в [2].

Таким образом, проведенные исследования показали, что в структуре расплавов B_2O_3 концентрация бороксольных групп мала, и треугольники BO_3 , главным образом, соединены в неупорядоченную сетку. Динамическое равновесие, существующее в расплавах триоксида бора может быть представлено в виде $\text{BO}_{3\text{K}} \rightleftharpoons \text{BO}_{3\text{C}}$, где нижний индекс указывает на принадлежность структурной единицы к к-бороксольной группировке, с-к случайной сетке. При понижении температуры это равновесие смещается влево, что соответствует процессу объединения единиц BO_3 в шестичленные кольца. ΔH образования бороксольных колец из треугольников BO_3 равна 24 ± 3 кДж/мол., т.е. процесс образования бороксольных групп является энергетически выгодным. При температурах ниже температуры стеклования процесс образования бороксольных колец замораживается и структура стеклообразного B_2O_3 представляет собой сетку, в которой случайным образом соединены между собой уже не базовые структурные единицы BO_3 , а бороксольные группировки.

Литература

1. Goubeau F.L., Keller H. Raman-Spectren und Structur von Boroxol-Verbindungen // Z. Anorg. Allg. Chem., 1953, V. 272, N 5-6, p. 303-312.
2. Walrafen G.E., Samanta S.R., Krishnan P.N. Raman investigation of vitreous and molten boric oxide // J. Chem. Phys., 1980, V. 72, N 1, p. 113-120.
3. Konijnendijk W.L., Stevels J.M. The structure of borate glasses studied by Raman scattering // J. Non-Crystalline Solids, 1975, N 18, p. 307-331.
4. Galeener F.L., Lucovsky G., Mikkelsen J.C., Jr. Vibrational spectra and structure of pure vitreous B_2O_3 // The American Physical Society, Physical Review B, 1980, V. 22, N 8, p. 3983-3990.
5. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела // М., Мир, 1986, с. 556.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(21) 2003

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2003 года (ЕСЭМПП-2003)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1/magm-34.pdf

Опубликовано 15 июля 2003 г.

© Отделение наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2003

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала,
ссылка на "Вестник Отделения наук о Земле РАН" обязательна