

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И СТРОЕНИЕ НЕКОТОРЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ *)

Я. С. Бобович и Т. П. Тулуб

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1. Особенности метода комбинационного рассеяния света применительно к исследованию стекол	9
2. Результаты экспериментального изучения комбинационного рассеяния в стеклах	11
А. Общий характер рассеяния; многокомпонентные силикатные стекла и плавленый кварц	11
Б. Двухкомпонентные силикатные стекла	14
В. Исследование влияния различных химических элементов на строение силикатных стекол	21
Г. О спектрах жидких силикатов—эфиров ортокремневой кислоты, рассматриваемых как аналоги силикатных стекол	30
3. Теоретическая интерпретация спектров рассеяния некоторых кристаллов. Сопоставление с опытными данными для силикатных и германиевых стекол	32
Цитированная литература	40

ВВЕДЕНИЕ

Неорганические стекла, среди которых особенно распространены и нашли многостороннее применение в науке, технике и быту силикатные стекла, подобно органическим полимерам, относятся к обширному классу аморфных тел. Следовательно, в процессах формирования тех и других, а также до известной степени и в их строении должно быть много сходного.

Общеизвестно, что аморфными называются тела, не имеющие кристаллического строения. Сам по себе тот факт, что некоторые вещества застывают в виде аморфного, стеклообразного, а другие—в виде кристаллического тела, в общих чертах может быть уже объяснен на основе классической теории Таммана¹. Более углубленное описание свойств аморфных тел требует привлечения их кинетических, релаксационных характеристик. Физические основы соответствующих представлений, как известно, были сформулированы П. П. Кобеко; они нашли свое восторженное экспериментальное подтверждение в работах П. П. Кобеко и его учеников², а свою математическую трактовку—в работах М. В. Волькенштейна и О. Б. Птицына³.

Микроскопической величиной, характеризующей процесс стеклования, является вязкость расплава. В некоторых областях температур,

*) Настоящая статья претендует на более или менее полный обзор работ по комбинационному рассеянию в силикатных стеклах. Работы, посвященные изучению стекол другими физическими и физико-химическими методами, затронуты лишь в такой мере, в какой этого потребовала основная задача обзора.

называемых температурами стеклования (T_g), вязкость достигает чрезвычайно большой величины ($\sim 10^{13}$ пуаз). При этом возникают значительные трудности в установлении правильной ориентации молекул. Молекулы «не успевают» расположиться правильным образом. «Замораживается» состояние, равновесное для температуры выше T_g .

Резкое увеличение вязкости при понижении температуры расплава с молекулярной точки зрения означает не что иное, как увеличение влияния межмолекулярных сил. Оно происходит благодаря уменьшению средней энергии теплового движения молекул. При некотором соотношении между энергиями теплового движения и взаимодействия молекул расплав застывает в виде стекла.

Совершенно очевидно, что кинетика процесса стеклования должна в чрезвычайно сильной степени зависеть от молекулярного строения вещества. Чем сложнее молекулы, т. е. чем длиннее цепи молекул и чем больше они имеют ответвлений, тем резче нарастает вязкость расплава при его охлаждении и тем, следовательно, легче происходит стеклование. Опыт показывает, что это действительно так. Например, в гомологическом ряду исследованных жирных спиртов наибольшей склонностью к стеклообразованию отличаются, вообще говоря, высокие члены ряда². В этом смысле не являются исключением также и неорганические стекла. Известно, например, что легче всего застывают в виде стекла силикаты с большим дефицитом атомов кислорода, чему как раз соответствует наличие в расплаве больших и нерегулярных групп из атомов кремния и кислорода. По мере увеличения относительного количества атомов кислорода склонность к стеклообразованию падает. В пределе, когда отношение $\text{Si} : \text{O}$ в точности равно $1 : 4$ (ортосиликаты), стекла образуются лишь в редких случаях. В дальнейшем этот вопрос будет рассмотрен подробно.

Хотя в принципиальном отношении процессы образования органического полимера и неорганического стекла не отличаются один от другого, однако в деталях они не идентичны. Весьма важная специфическая особенность некоторых неорганических стекол, в частности сложных силикатных, состоит в том, что они образуются из окислов металлов и неметаллов, которым соответствует большое разнообразие связей по характеру и прочности. Тем самым создается разнообразие возможностей строения образующегося аморфного тела, существенно определяемое как чисто геометрическими факторами—радиусами ионов, так и величиной их заряда, степенью ковалентности (ионности) и энергией связи.

Для исследователей, которым обязательно развитие основных представлений о строении неорганических стекол, в высшей степени характерен односторонний подход к проблеме—стремление подчеркнуть какую-либо одну из отмеченных выше специфических особенностей данных систем, чем попытка рассмотреть проблему в целом, с общезначимой точки зрения о природе химической связи и о строении аморфных тел.

Чаще всего к обсуждению проблемы строения неорганических стекол подходят с позиций кристаллохимии ионных кристаллов, основываясь на аналогии в строении кристалла и соответствующего ему стекла.

Простейшее предположение, положенное в основу такого рассуждения, заключается в том, что между ионами действуют только электростатические силы. В действительности, однако, нельзя упускать из виду и другие силы, например обусловленные частично ковалентным характером связей. В известных случаях связь может быть преобладающе ковалентной. Тогда чисто геометрические факторы перестанут играть определяющую роль. К этому вопросу мы в дальнейшем обратимся вновь.

Тот факт, что некоторые окислы, например SiO_2 , B_2O_3 и т. д., легко дают стекла, другие же, вроде Al_2O_3 , ни при каких условиях не получа-

ются в стеклообразном состоянии, еще Гольдшmidt⁴ пытался связать с величиной отношения радиусов R_A/R_0 в окисле A_mO_n . Оказалось, что во всех окислах, способных к стеклообразованию, это отношение заключено в пределах 0,2—0,4. Однако известны случаи, когда это правило не выполняется. Так, для окисла BeO отношение радиусов R_{Be}/R_0 равно 0,3, т. е. лежит в требуемых пределах, тем не менее стеклообразный BeO до сих пор никому еще не удалось получить.

Сходный критерий был применен Саном и Сильверменом к сложным стеклам⁵. Пинкус сделал попытку охарактеризовать тенденцию к стеклообразованию другой величиной—ионным потенциалом, определяемым отношением заряда иона к его радиусу⁶. Здесь уже введены в рассмотрение два физических параметра—заряд и радиус иона. Поэтому попытка Пинкуса представляет собой известный шаг вперед.

Ряд обстоятельных исследований проблемы стеклообразного состояния, также основанных на кристаллохимических аналогиях, принадлежит Дитцелю^{7, 8}. Им показано, что некоторые свойства стекол (вязкость, способность к расслаиванию и кристаллизации и др.) качественно могут быть описаны с помощью величины, названной «силой поля» катионов (K^+ , Na^+ , Ca^{++} , Pb^{++} , Ba^{++} и т. д.), задаваемой на расстоянии, на котором находится анион кислорода стеклообразующего окисла (а не на расстоянии R катиона, как делали некоторые предшествующие авторы), и характеризующей кулоновское взаимодействие катиона с единичным зарядом кислорода. Все элементы, представляющие интерес для стекловарения, Дитцель располагает в ряд по величине силы поля. Положение элемента в этом ряду сопоставляется с его тенденцией встраиваться в кремний-кислородную сетку стекла*). Оказывается, что чем поле катиона сильнее, тем эта тенденция выражена слабее. Очень «сильные» катионы скорее склонны к образованию собственной сетки с атомами кислорода. Соответствующие стекла легко расслаиваются. Напротив, стекла, содержащие «слабые» катионы, находящиеся в координации с кислородами тетраэдров SiO_4 , однородны и расслоению не подвержены.

Выше уже отмечалось, что многие свойства стекол находят себе качественное объяснение в рамках представлений Дитцеля. Вместе с тем объяснение ряда фактов встречает затруднения. Так, например, свойства стекол, содержащих такие катионы, как Pb^{++} , Cd^{++} , Zn^{++} и некоторые другие (чья внешние электронные оболочки не похожи на оболочки благородных газов), несовместимы с положением этих катионов в таблице периодических выше работ. Сколько-нибудь удовлетворительного объяснения этих отступлений Дитцель не дает.

Резюмируя краткое изложение представлений Дитцеля, нужно прежде всего подчеркнуть бесспорный успех, достигнутый автором в описании различных свойств стекла. Этот успех свидетельствует о существенной роли сил электростатического характера в процессах стеклования. Было бы, однако, ошибочным ожидать полного соответствия таких представлений с опытом. На самом деле силы, действующие между отдельными структурными элементами стекла, нельзя исчерпать электростатическим взаимодействием. Почти всегда нужно считаться с частично ковалентным характером связей.

Чтобы яснее себе представить соотношение между этими двумя факторами, приведем в виде таблицы (табл. I), составленной на основании литературных данных об электроотрицательностях⁹, значения степеней ионности различных связей A—O. Из данных таблицы видно, что

*) Дитцель не разграничивает случаи ионных и ковалентных связей элементов со структурной сеткой стекла.

Таблица I

Разности электроотрицательностей и степень ионности связей А—О

№ п/п	Связь А—О	Разность электроотри- цательностей $X_A - X_O$	Степень ионности (в %)	№ п/п	Связь А—О	Разность электроотри- цательностей $X_A - X_O$	Степень ионности (в %)
1	N—O	0,5	6	12	Be—O	2,0	63
2	C—O	1,0	22	13	Mg—O	2,3	73
3	S—O	1,0	22	14	Ca—O	2,5	79
4	B—O	1,5	44	15	Sr—O	2,5	79
5	As—O	1,5	44	16	Ba—O	2,6	81
6	Si—O	1,7	50	17	Li—O	2,5	79
7	Ge—O	1,7	50	18	Na—O	2,6	81
8	Sb—O	1,7	50	19	K—O	2,7	83
9	Ti—O	1,9	58	20	Rb—O	2,7	83
10	Zr—O	1,9	58	21	Cs—O	2,8	85
11	Al—O	2,0	63				

в большинстве приведенных случаев степень ионности меньше или лишь немного превышает 50%. В преобладающей степени ионный характер, имеют, по существу, только связи, образованные с участием щелочных и щелочно-земельных элементов. Первые три элемента таблицы образуют с кислородом преимущественно ковалентную связь. Поэтому вычисление для них «силы поля», как это делается в одной из работ Дитцеля⁸, вообще лишено физического смысла.

Объяснение тому обстоятельству, что многие свойства все-таки находятся в удовлетворительном согласии с выводами Дитцеля, по-видимому, нужно искать в следующем. Сопоставление степени ионности связей с силой поля катионов, расположенных в том же порядке, показывает, что они меняются в противоположных направлениях, причем последняя значительно резче. Например, для калия эти величины равны 83% и 0,13, а для бора—44% и (в зависимости от координационного числа) 1,34—1,63 соответственно*). Налицо примерно двукратное уменьшение степени ионности связи, но зато увеличение на порядок силы поля. В других случаях наблюдается качественно та же картина. Следовательно, относительная роль электростатического взаимодействия в образовании связи А—О в итоге возрастает, хотя и медленнее, чем сила поля в таблице элементов Дитцеля.

Вряд ли целесообразно пытаться сопоставлять способность к стеклованию непосредственно со степенью ковалентности связей, хотя некоторое основание к этому обычно усматривается в том, что направленный характер большинства ковалентных связей способствует образованию пространственной сетки или, во всяком случае, больших и нерегулярных групп. Для многих окислов это, по-видимому, на самом деле так (SiO_2 , P_2O_5 , GeO_2 и др.). Однако имеются исключения из этого правила. Разительным примером такого рода может служить BeF_2 . Связи Be—F, согласно данным Паулинга об электроотрицательностях, имеют приблизительно на 80% ионный характер⁹. Тем не менее BeF_2 получается сравнительно легко в виде стекла¹⁰. Следовательно, ковалентный характер связей не всегда играет существенную роль в процессе стеклования. Поэтому любыми критериями, основанными на учете ковалентности, хотя и можно пользоваться, однако лишь с осторожностью¹¹.

*) Сила поля, как и в дальнейшем, приводится в единицах элементарного заряда.

Заслуживает внимания тот факт, что по вопросу о характере связей $\text{Be}-\text{F}$ в литературе имеются разноречивые мнения. Оценка, проведенная на обычных основаниях, как отмечалось выше, показывает, что в этом случае значительно преобладает ионный характер связи. Это совершенно естественный результат, поскольку атом F является наиболее электроотрицательным из всех элементов. Вместе с тем, согласно Нейману и Рихтеру¹², расплав BeF_2 характеризуется очень малой электропроводностью, что как будто свидетельствует о существенно неионном характере связей $\text{Be}-\text{F}$. Хегг в цитированной выше работе¹⁰ обращает внимание на кислотные свойства BeF_2 в отличие от основных свойств BeO . Это обстоятельство, казалось бы, подтверждает результаты Неймана и Рихтера¹².

Можно было бы предположить, что в процессах стеклования существенную роль играет не тип связи между металлом и кислородом, а скорее ее прочность. Действительно, ранее отмечалось, что стеклование обусловлено резким нарастанием вязкости в области температур T_g , которое в свою очередь находится в прямой зависимости от величины и нерегулярного характера молекулярных групп. В конце концов, до известной степени все равно, благодаря каким силам образуются такие группы. Важно только, чтобы между отдельными молекулами могли появиться «сшивки» и чтобы эти «сшивки» были достаточно прочными.

Чтобы убедиться, в какой мере эти соображения справедливы в случае BeF_2 , нами вычислено кулоновское притяжение между ионами Be^{++} и F^- и данные сопоставлены с приведенными в работе Дитцеля для связей $\text{A}-\text{O}$. Оказалось, что кулоновское притяжение в этом случае равно $\sim 0,7$ (в условных единицах). Для стеклообразующих окислов (P_2O_5 , SiO_2 и B_2O_3) соответствующие величины в тех же единицах, согласно Дитцелю⁸, заключены в пределах $\sim 2-1,35$, т. е. существенно больше*). Таким образом, объяснить аномальное поведение BeF_2 на основе примитивных представлений о прочности ионных связей $\text{Be}-\text{F}$ не удается.

В появившейся недавно чрезвычайно интересной работе Винтер-Клейн способность к стеклообразованию сопоставляется со структурой внешних электронных оболочек атомов¹³. На многочисленных примерах автор показывает, что такого рода количественным критерием может служить число внешних p -электронов, приходящихся на один атом. Стекло получается тем легче, чем это число больше. Если оно меньше или равно 2, стеклование вовсе не происходит.

Естественнее всего попытаться свести установленные в работе Винтер-Клейн закономерности к роли прочности и направленного характера ковалентных связей.

Действительно, из квантовомеханической теории хорошо известно, что ковалентные связи между двумя атомами тем прочнее, чем сильнее перекрываются их орбиты. p -орбиты перекрываются с s -орбитами сильнее, чем $s-s$ -орбиты между собой. Еще лучше перекрывание $p-p$ -орбит. Если прочность $s-s$ -связи принять за 1, то прочность $s-p$ -связи уже равна 1,73, а $p-p$ -связи—3. За счет гибридизации орбит связи еще усиливаются. Сильно отличаясь по угловому распределению от s -орбит, p -орбиты к тому же определяют и ориентацию связей⁹.

Таким образом, обобщая наблюдения Винтер-Клейн, казалось бы, можно утверждать, что число p -электронов, приходящихся на один атом данной молекулы, характеризует не что иное, как «среднюю» прочность и направленность связей. А именно эти параметры связей и могут быть существенны в процессах стеклования.

*) Здесь, как и в дальнейших вычислениях такого рода, не учтены, вообще говоря, небольшие поправки на действительную координацию.

Если это так, то нельзя упускать из виду, что аналогичную роль в упрочнении связей и в придании им направленности могут играть и другие внешние орбиты, например d - и f -орбиты. В качестве примеров, когда нужно считаться с d - и f -орбитами, укажем на такие важные в стекловарении элементы, как Ti и V, а также Zr и Mo, для которых внешними как раз и являются $3d$ - и $4f$ -орбиты соответственно. При известных условиях эти орбиты благодаря гибридизации могут быть даже эффективнее p -орбит.

Попробуем применить высказанные выше соображения к некоторым простым системам.

Т а б л и ц а II

Оценка некоторых простых систем с помощью критерия стеклования Винтер-Клейн¹³

№ п/п	Система	Число атомов	Число p -и d -электронов	Число p -и d -электронов на атом	Примечания
1	B_2O_3	5	14	2,8	Легко дает стекло. Практически не кристаллизуется
2	SiO_2	3	10	3,3	Легко дает стекло. Кристаллизуется
3	TiO_2	3	10	3,3	Не дает стекла
4	Bi_2O_3	5	18	3,6	Не дает стекла
5	V_2O_5	7	26	3,7	Не дает стекла

Из данных таблицы II видно, что применение критерия Винтер-Клейн к некоторым простым системам не находится в удовлетворительном согласии с опытом. Так, например, борный ангидрид характеризуется значением этого критерия, равным 2,8, а кварц—3,3. Между тем первый из них, по-видимому, легче дает стекло, о чем свидетельствует тот факт, что он практически ни при каких условиях не кристаллизуется; V_2O_5 , отличающийся наибольшим значением критерия, вообще не дает стекла.

Таким образом, критерий, основанный на учете только структуры внешних электронных оболочек взаимодействующих атомов, также нельзя считать универсальным.

Особое положение в весьма обширной литературе о строении стекла занимает концепция Захариазена¹⁴. Отправным в этой концепции является допущение, что энергия решетки стекла соизмерима с энергией соответствующего кристалла. Точнее, она слегка ее превосходит, чем и объясняется, вообще говоря, лишь слабая тенденция стекла к кристаллизации. Этому условию, согласно Захариазену, удовлетворяет пространственная неперIODическая решетка.

В течение длительного времени взглядам Захариазена на стекло, как на пространственную неперIODическую решетку, противопоставлялись кристаллитные представления, которые, как известно, впервые были сформулированы А. А. Лебедевым¹⁵ и в дальнейшем интенсивно разрабатывались его учениками и последователями¹⁶.

Согласно первоначальному варианту кристаллитной теории, стекло в структурном отношении рассматривалось в виде массы весьма малых кристаллических образований различных силикатов, природа которых находится в прямой зависимости от состава стекла. Впоследствии мнения большинства исследователей склонились к тому, что понятие кристалли-

тов не следует сводить к таким микрокристаллам с фазовыми границами, а что вернее под кристаллитами понимать упорядоченные области ближнего порядка внутри в общем неправильной и неперiodической сетки¹⁶. Количественное соотношение между упорядоченной и неупорядоченной структурой стекла пока неясно.

Таким образом, противопоставление этих точек зрения утратило смысл. Можно считать и ту, и другую правильными, но отражающими разные стороны общей проблемы.

В связи с этим заметим, что возможность образования кристаллитов не является исключительным свойством силикатных, неорганических стекол. Органические полимеры также обнаруживают такое свойство. При этом под кристаллитами там также понимают области ближнего порядка. Тем не менее наличие таких областей ни в коей мере не помешало общетеоретической трактовке строения органических полимеров².

Резюмируя кратко изложенные выше работы, далеко не исчерпывающие литературу по данному вопросу, можно утверждать, что ни один из рассмотренных критериев, характеризующих, по мнению их авторов, способность различных элементов давать простые и сложные стекла, не находится в удовлетворительном согласии с опытом. Поэтому особую важность приобретают прямые методы исследования строения различных стеклообразных тел, позволяющие установить атомно-молекулярную «архитектуру» стекол, а также оценить характер связи между отдельными их структурными элементами. Существенную роль в этом отношении могут играть спектроскопические методы.

1. ОСОБЕННОСТИ МЕТОДА КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ИССЛЕДОВАНИЮ СТЕКОЛ

Все необходимые сведения о колебательных спектрах содержатся в монографиях^{17,18}. Мы этого вопроса касаться не будем.

Описанию экспериментальных средств и методов, применяемых для получения и исследования спектров комбинационного рассеяния, также посвящена довольно обширная литература¹⁹. Не ставя перед собой задачу осветить все стороны этого большого и специального вопроса, ограничимся лишь некоторыми замечаниями в связи со спецификой рассеяния в стеклах.

Значительные трудности получения спектров рассеяния в стеклах обусловлены низкой интенсивностью полос. Один из способов усиления полос состоит в интенсификации освещения образца. Однако применение для этой цели нескольких мощных ртутных ламп высокого давления, как это делается обычно при исследовании жидкостей, едва ли решает вопрос, потому что в их спектре, помимо резких линий, имеется довольно интенсивный сплошной фон. Этот фон всегда мешает обнаружению слабых полос рассеяния. Он особенно вреден при изучении стекол, поскольку образцы, как правило, имеют дефекты—свилы, пузыри и т. д.,—усиливающие паразитное рассеяние.

Весьма эффективными при исследовании стекол оказались мощные ртутные лампы низкого давления. Впервые они применены для этой цели американцами²⁰ и позже авторами работы²¹. Будучи практически свободными от сплошного фона, эти лампы в то же время дают очень мощный поток радиации, что в конечном итоге и определяет их высокие качества. Описание ртутных ламп низкого давления можно найти в оригинальных работах²².

Для разложения света при фотографической регистрации применяют призмённые спектрографы или спектрографы с дифракционными

решетками. При исследовании стекол к спектральным приборам предъявляется в основном одно требование: они должны быть достаточно светосильными. В противном случае выдержки при фотографировании спектров достигают многих часов и становятся трудно доступными не только измерение, но даже оценка интенсивностей и состояния поляризации полос.

Условия опыта значительно облегчаются при переходе от фотографического к фотоэлектрическому методу регистрации спектров. При этом, во-первых, резко сокращается время, требуемое для получения результатов, во-вторых, открываются возможности проведения точных количественных измерений^{21, 23, 24}.

В отличие от фотографического метода фотоэлектрический метод основан на применении другого спектрального прибора—монокроматора. Монокроматор в принципе представляет собой тот же спектрограф, в котором, однако, вместо фотографической камеры установлена выходная щель, а его диспергирующий элемент (призмы или дифракционная решетка) может вращаться. Благодаря этому выходная щель последовательно выделяет радиацию того или иного спектрального состава, после чего радиация попадает в приемник—фотоэлектронный умножитель. Электрический сигнал усиливается с помощью лампового усилителя и обычно подается на электронный потенциометр, регистрирующий спектр пером на бумажной ленте.

Значительные помехи при исследовании образцов стекла низкого качества связаны с тем обстоятельством, что дефекты образцов резко усиливают в рассеянном свете ртутные линии, а последние, попадая в спектральный прибор, создают дополнительный источник паразитного фона. Для устранения этих помех авторы работ²⁵⁻²⁷ использовали принцип двойной монохроматизации света. Двойная монохроматизация света в сочетании с применением лампы низкого давления настолько радикально ослабила сплошной фон, что представилась возможность даже в очень плохих образцах исследовать низкочастотную область спектра, непосредственно примыкающую к возбуждающей линии.

Коснемся теперь вкратце вопроса об измерении частот и степени деполяризации полос в спектрах. Как известно, при фотографическом методе регистрации значения частот получаются путем компарирования фотографий спектров. При этом, вообще говоря, могут быть достигнуты большие точности. Однако полосы в спектрах комбинационного рассеяния стекол широки и диффузны. При измерении частот таких полос обычно сталкиваются с трудностями, связанными с известным произволом в наведении нити компаратора на максимум полосы. Поэтому данные о частотах, полученные фотографическим методом, как правило, неточны. Вместе с тем фотографическая техника записи спектров, будучи свободной от этого недостатка, связана с иным источником возможных ошибок при измерении частот—с неравномерностью работы лентопротяжного механизма потенциометра. Чтобы исключить этот источник ошибок, авторы²⁵⁻²⁷ выбрали компромиссный путь: измерили частоты визуально, следя за движением пера потенциометра и фиксируя его положение в максимуме полосы с помощью счетчика оборотов, являющегося частью примененного ими двойного монокроматора²⁸. При этом наибольшая ошибка в измерениях не превышала 4 см^{-1} , что вполне приемлемо при изучении спектров рассеяния в стеклах.

Проведение поляризационных измерений фотографическим методом, как отмечалось выше, встречает большие экспериментальные трудности. Они связаны с ошибками фотометрирования фотографических эмульсий. Так как спектры стекол отличаются низким качеством, фотометрирова-

ние производится при весьма неблагоприятных условиях (крупнозернистые эмульсии), а искомые величины—степени деполяризации полос—меняются лишь в узком интервале значений (от 0 до $\frac{6}{7}$), то точность таких измерений не может быть удовлетворительной. Неудивительно поэтому, что в литературе известны только две работы, в которых проводится фотографическим методом (и то лишь качественная) оценка состояния поляризации полос в спектрах рассеяния некоторых стеклообразных тел.

Измерение степеней деполяризации осложняется еще специфическим требованием к излучению, освещающему образец: оно должно иметь определенное направление. Выполнение этого требования влечет за собой резкое уменьшение светосилы установки по сравнению с обычной. Если применять освещающие устройства с большой апертурой в «классической» методике измерения степени деполяризации, когда обе компоненты получаются одновременно (например, с помощью призмы Волластона в пучке рассеянного света), то хотя при этом светосила установки и увеличивается, однако ценою сокращения и без того узкой области возможных значений для степени деполяризации.

Гораздо целесообразнее проводить поляризационные измерения с помощью методики, основанной на применении поляроидных пленок различной ориентации в освещающем пучке и допускающей освещение образца широкими пучками. Особенно удобна эта методика при фотоэлектрической регистрации спектров²⁹. Тем самым в положительном смысле также решается вопрос о точности измерения интенсивностей. Отвлекаясь от подробностей, отметим лишь, что определение точных значений степеней деполяризации полос по данной методике производится с помощью линейного градуировочного графика, который нетрудно построить предельно точно. В тех случаях, когда точные количественные данные не требуются (например, при решении большинства структурных вопросов), градуировочным графиком можно не пользоваться. Именно так и поступили авторы работ^{21, 24-27}.

Проведение поляризационных измерений с такими объектами, как стекла, сопряжено еще и с некоторыми дополнительными трудностями—с наличием больших или меньших натяжений в образце, способных исказить состояние поляризации полос (особенно сильно поляризованных). Наибольшего влияния натяжений следует ожидать при исследовании легко кристаллизующихся образцов, само получение которых в стеклообразном состоянии возможно лишь при их резком охлаждении. Поэтому какие-либо количественные сопоставления для разных образцов рискованны или, во всяком случае, должны производиться с осторожностью. Авторы^{21, 24-27} ограничивались лишь качественными оценками.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ В СТЕКЛАХ

А. Общий характер рассеяния; многокомпонентные силикатные стекла и плавленый кварц

В большинстве старых работ по комбинационному рассеянию в стеклах исследовались сложные, многокомпонентные системы. Тем не менее авторам удалось установить специфические особенности явления. Поэтому, по возможности придерживаясь хронологической последовательности, начнем обзор именно с этих работ.

Первые попытки исследования спектров комбинационного рассеяния силикатных стекол относятся еще к 1928 г.³⁰⁻³³. Однако полученные

тогда результаты оказались противоречивыми и не позволили сделать определенного заключения даже по вопросу о том, существуют ли вообще спектры комбинационного рассеяния в стеклах, не говоря уже о характере этого рассеяния. Так, например, в работах Рамана ³¹ и Рамана и Кришнана ³² имеется указание, что для комбинационного рассеяния в стеклах характерны диффузные полосы, между тем Принсгейм и Розен ³³, несмотря на весьма длительные выдержки, не смогли обнаружить даже следов полос при исследовании плавленого кварца. Можно считать, что надежные и отчетливые данные впервые были получены в 1929 г. Е. Ф. Гроссом и М. Ф. Романовой ³⁴, которые исследовали образцы боросиликатного крона, легкого и тяжелого флинта, плавленого и кристаллического кварца. В спектре этих стеклообразных тел ими действительно обнаружены широкие размытые полосы, по положению приблизительно совпадающие с линиями кристаллического кварца, но сильно варьирующие по интенсивности от состава к составу. Спектр крона оказался значительно слабее, чем флинта, что подтвердилось последующими исследованиями.

Характер спектров (размытие полос), а также данные рентгеноструктурного анализа, по мнению авторов ³⁴, с несомненностью доказывают аморфное строение исследованных стекол, а совпадения частот в спектрах стекол и кристаллического кварца—тот факт, что в доступную исследованию область не попали частоты, характерные для колебания кристаллической решетки кварца, а лишь частоты, принадлежащие внутренним колебаниям отдельных групп SiO_2 .

В связи с этим заметим следующее. Понятие о колебаниях кристаллической решетки, строго говоря, применимо к молекулярным кристаллам, для которых можно отделить внутренние колебания от внешних. Кристалл кварца—это, по существу, гигантская молекула из атомов, соединенных одинаковыми по типу связями, для которой характерно правильное чередование тетраэдров SiO_4 . Поэтому понятие о колебаниях такой кристаллической решетки перестает быть наглядным.

Наиболее полные и систематические исследования стекол различных сложных составов выполнены Бхагавантамом ³⁵, Куюмцелисом ^{36, 37}, Лангенбергом ³⁸ и Норрисом ³⁹. Остановимся на некоторых из этих работ.

В качестве объектов исследования Куюмцелисом ^{36, 37} было выбрано 19 образцов многокомпонентных стекол, в том числе система, преимущественно содержащая в разных отношениях PbO и SiO_2 , калиево-фосфатное стекло с небольшой добавкой других катионов, стеклообразные B_2O_3 и SiO_2 , а также некоторые другие стекла. Несмотря на сложность состава большинства образцов, автору ^{36, 37} удалось все-таки установить ряд общих особенностей рассеяния в стеклах и высказать некоторые соображения о строении стекол, часть которых можно принять в качестве рабочей гипотезы.

Для каждого из исследованных образцов Куюмцелис обнаружил характерные спектры, состоящие, в соответствии с наблюдениями Е. Ф. Гросса и М. Ф. Романовой ³⁴, из широких полос разной интенсивности. Пожалуй, самая интересная и новая деталь, обнаруженная им в спектрах,—это сплошное комбинационное рассеяние в свинцовых стеклах, которое проявляется в виде широкой, сплошной полосы с максимумами, примыкающей непосредственно к возбуждающей линии и имеющей резкую границу приблизительно у 550 см^{-1} .

Поскольку спектры стекол не обнаруживают явного сходства со спектром плавленого кварца и к тому же зависят от состава стекла, Куюмцелис предполагает самостоятельное существование в стекле, помимо сочлененных тетраэдров SiO_4 , еще и различных других групп и в первую очередь групп, состоящих из атомов (анионов) кислорода, которые могут

содержать внутри катионы металлов и стеклообразующих окислов. При этом автор ссылается на ряд замечаний Брэгга, сделанных им в известной его монографии о строении силикатов ⁴⁰. Две из полос с частотами 610 и 800 см^{-1} , которые почти точно сохраняют свое положение в спектрах всех стекол, включая плавленый кварц, автор приписывает именно таким колебаниям, в которых участвуют только атомы кислорода, имея в виду, например, шестичленные кольца из атомов кислорода.

К объяснению сплошного рассеяния, которое упоминалось выше, Куюмцелис подходит с позиций концепции Захариазена, полагая, что это рассеяние обусловлено не чем иным, как наложением колебаний неправильной и нерегулярной сетки из тетраэдров SiO_4 , свойственной стеклу. Резкая граница полосы сплошного рассеяния, очевидно, должна быть сопоставлена с колебаниями отдельных тетраэдров SiO_4 как целого.

Если интерпретация сплошного рассеяния и предположение о существовании различных группировок в стекле довольно правдоподобны и могут считаться приемлемыми, то попытка детализировать представление о таких группировках кажется нам беспочвенной и спекулятивной.

В работе Лангенберга ³⁸ исследовано еще больше образцов стекол также со сложным, но закономерно меняющимся составом. В данные, полученные Куюмцелисом ^{36, 37}, внесены некоторые не очень существенные коррективы. При интерпретации собственных результатов Лангенберг исходит из допущения, что в спектрах стекол проявляются частоты изолированного тетраэдра, которым в свою очередь приписываются значения, заимствованные из работы Шефера, Матосси и Вирца ⁴¹. Тот, в частности, факт, что полосы в стекле (по сравнению с кристаллическим кварцем) приобретают диффузный характер, согласно Лангенбергу, как раз и свидетельствует о вариациях симметрии тетраэдров и о расщеплении вырожденных колебаний стекла.

Едва ли можно согласиться с интерпретацией спектров силикатов и силикатных стекол на основе частот изолированного тетраэдра SiO_4 . Во всех стеклах, может быть за исключением ортосиликатов, а тем более в кварце выделить свободные тетраэдры даже в грубом приближении не представляется возможным, поскольку все они частично или полностью связаны между собой общими атомами кислорода. В дальнейшем будет показано, что внутренние колебания отдельных тетраэдров не проявляются практически во всех ортосиликатах. Поэтому правильнее рассматривать колебания всей совокупности тетраэдров одновременно. Так как, однако, многие авторы все же пользуются представлениями об изолированных тетраэдрах SiO_4 , апеллируя, например, к опытным данным о колебательных спектрах эфиров кремневой кислоты, то мы позже вновь возвратимся к более подробному анализу этого вопроса.

Экспериментальные результаты Куюмцелиса и Лангенберга в существенных чертах нашли свое подтверждение в работе Норриса ³⁹, на которой мы останавливаться не будем.

Очень интересны и, как известно, широко представлены в литературе различные исследования влияния термической обработки стекол на их строение. Изучению этого вопроса методом комбинационного рассеяния специально посвящено всего две работы ^{42, 43}, в которых в качестве объектов опять-таки выбраны стекла сложного состава. Описание результатов аналогичных опытов с плавленным кварцем имеется в одной из цитированных выше работ Куюмцелиса ³⁷.

Согласно автору работ ^{42, 43}, закалка образцов приводит к единственному эффекту в спектрах рассеяния — к некоторому уширению всех полос. Никаких смещений частот и перераспределения интенсивностей между

полосами не наблюдается. Вместе с тем Куумцелис³⁷ не обнаружил вовсе изменений в спектре плавленного кварца. Автор^{42, 43} склонен объяснить полученный им результат уменьшением степени упорядоченности тетраэдров SiO_4 в закаленных образцах.

Так как литература по применению метода комбинационного рассеяния к изучению данного вопроса скудна, а полученные при этом результаты в некотором отношении противоречивы, то этими замечаниями мы ограничимся.

Б. Двухкомпонентные силикатные стекла

Бесспорный недостаток рассмотренных выше работ состоит в не совсем удачном подборе стекол, сложных по своему составу. Это обстоя-

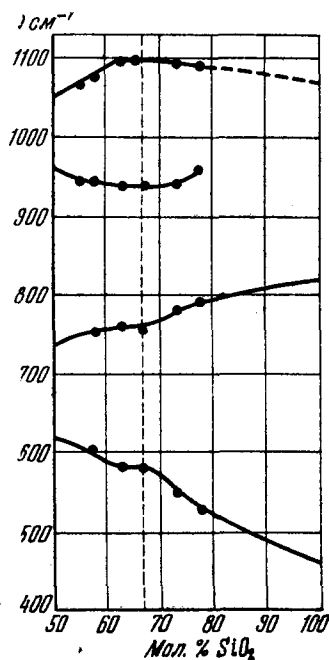


Рис. 1. График зависимости частот некоторых полос в спектрах натриевосиликатных стекол от их состава⁴⁴.

тельство не помешало установить общий характер рассеяния в стеклообразных телах, однако, безусловно, затруднило решение вопроса об их строении. Выгодно в этом смысле отличается работа М. Ф. Вукса и В. А. Иоффе⁴⁴. Авторы этой работы исследовали двухкомпонентные стекла натриево- и свинцовосиликатной систем. Первая система была представлена семью образцами Na: 23; 27; 33,3; 37,6; 42,9; 45,5; 50; вторая ввиду технологических трудностей — только тремя образцами Pb: 35; 40; 50*).

В результате проведенного исследования установлено, что спектры натриевосиликатных стекол содержат по четыре, а свинцовосиликатных — по две полосы. При увеличении содержания кремнезема частоты и интенсивности полос систематически изменяются. В пределе, при максимальном содержании в стеклах кремнезема, частоты некоторых из полос стремятся к тем значениям, которые характерны для аморфного и кристаллического кварца. Одна из полос натриевосиликатных стекол, имеющая частоту $\sim 1090 \text{ см}^{-1}$, особенно интенсивна в спектрах образцов, богатых окисью натрия; аналога в спектре кварца ей, по-видимому, найти нельзя. Полосы свинцовосиликатных стекол по отношению к натриевосиликатным смеще-

ны в сторону меньших колебательных частот. М. Ф. Вукс и В. А. Иоффе ставят это в связь с заменой сравнительно легких атомов Na значительно более тяжелыми атомами свинца.

Чтобы надежнее судить о возможных структурных изменениях в натриевосиликатных стеклах, авторы⁴⁴ изобразили графически изменения частот четырех наблюдаемых полос спектра в зависимости от состава стекла. На рис. 1 приведен полученный при этом график. Прежде чем перейти к его обсуждению, сделаем одно замечание. При исследовании различных свойств многокомпонентных систем считается, что эти свойства в зависимости от состава меняются до тех пор непрерывно и монотонно, пока в систе-

*) Здесь, как и в дальнейшем, числа обозначают молекулярные проценты окисла металла.

ме не исчезают старые или не появляются новые компоненты. Естественно думать, что нарушения монотонного изменения характера спектров комбинационного рассеяния—их частот, интенсивностей и состояния поляризации полос—в некоторой области составов также могут служить критерием каких-то структурных превращений в системе. Конечно, для уточнения вопроса о том, какие именно превращения имеют место, нужны дополнительные соображения.

Из рис. 1 видно, что вблизи состава стекла, соответствующего бисиликату натрия ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$), для всех полос без исключения ход изменения частот от состава в этой области перестает быть монотонным. Это,

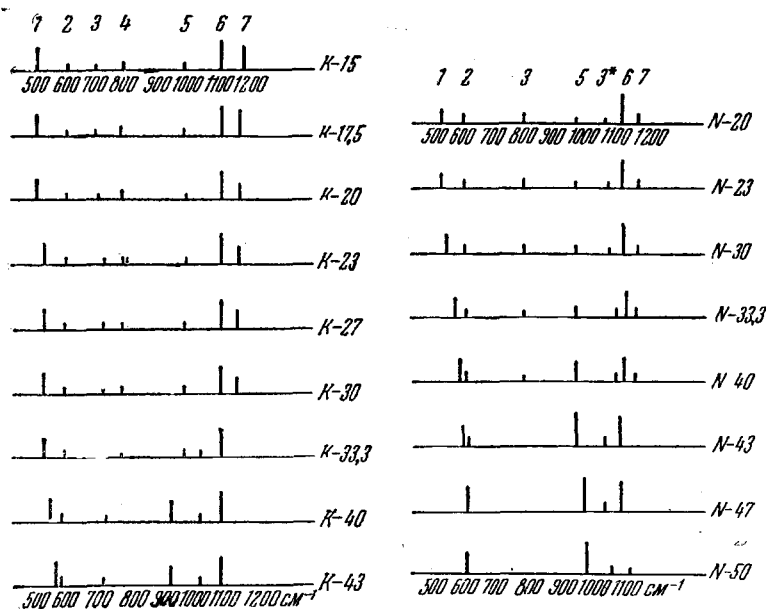


Рис. 2. Схематическое изображение спектров натриево- и калиевосиликатных стекол ⁴⁶.

по-видимому, свидетельствует о структурном превращении в области бисиликата. Авторы ⁴⁴ склонны считать, что составу бисиликата соответствует образование в стекле химического соединения. Впрочем, позже один из авторов от такой интерпретации результатов отказался ⁴⁵.

Идея изучения достаточно простых систем нашла свое дальнейшее развитие в работах Е. Ф. Гросса и В. А. Колесовой ^{46, 47}. В качестве объектов исследования ими были выбраны две системы—натриево- и калиевосиликатная, а также один образец литиевого стекла и плавленный кварц. Исследованиями Е. Ф. Гросса и В. А. Колесовой установлено, что в зависимости от содержания щелочи в стеклах полосы спектров меняются по частоте и интенсивности. Для наглядности все полученные ими данные показаны схематически на рис. 2, а частотные зависимости (в виде графиков)—на рис. 3, заимствованных из работ ⁴⁶⁻⁴⁷. Из приведенных данных видно, что изменения в спектрах носят в основном монотонный характер. Лишь в области составов, приближающихся к метасиликату, некоторые частоты меняются резко. Наблюдаемый М. Ф. Вуксом и В. А. Иоффе ⁴⁴ специфический ход частот в области бисиликата натрия таким образом, не подтвердился.

свинцовых стеклах, в плавленом кварце³⁶⁻³⁸, наблюдается сплошное комбинационное рассеяние, примыкающее к возбужденной линии. Оно, по-видимому, появляется не сразу, если рассматривать ряд спектров со стороны метасиликата, а лишь начиная со стекол с содержанием щелочи около 30%, и затем, по мере обеднения стекла щелочью, усиливается, уступая, все же по интенсивности аналогичному рассеянию в плавленом кварце. Это иллюстрируется рис. 6, на котором показаны записи спектров одинаковых по размерам образцов плавленого кварца и стекла К-15, полученные в совершенно идентичных условиях. Таким образом, создается впечатление, что сплошное комбинационное рассеяние специфично для пространственного сочленения тетраэдров SiO_4 .

На рис. 4 и 5 также видно, что в области малых частот ($\sim 250-300 \text{ см}^{-1}$) обнаруживается (особенно отчетливо в спектрах калиевых стекол) небольшой диффузный максимум. Так как интенсивность этого максимума не

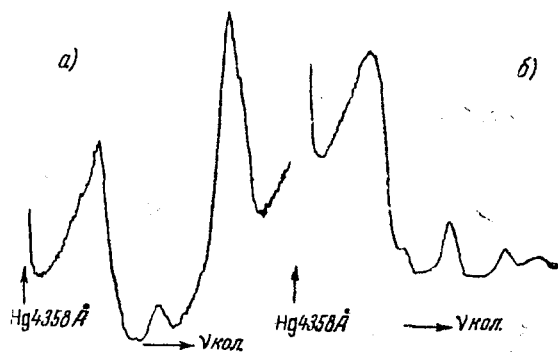


Рис. 6. Сопоставление спектров а) плавленого стекла К-15 и б) кварца, полученных в идентичных условиях.

меняется заметным образом при изменении концентрации катионов²⁵, то его, очевидно, неправильно относить к колебаниям связи $\text{Me}-\text{O}$, как это делается авторами⁴⁷. Позже будет показано, что поляризационные измерения подтверждают правильность этих выводов.

Обратим теперь внимание на другую важную особенность спектров рассеяния образцов с малым содержанием щелочи по сравнению со спектром плавленого кварца. Эта особенность состоит

в очень большой интенсивности полос 1096 и 1170 см^{-1} . Они превосходят по интенсивности «полосы-аналоги» плавленого кварца приблизительно в 25 раз. По мнению авторов работы²⁵, это свидетельствует о том, что данная группа полос в спектрах плавленого кварца и стекла связана с различными формами колебаний. Следовательно, считать эти полосы аналогами, вероятно, неправильно. Такое же соотношение интенсивностей между рассматриваемыми полосами наблюдается также и для стекол натриевосиликатной системы, например для стекла Na-12.

Своеобразно поведение полосы $\sim 800 \text{ см}^{-1}$. Ее интенсивность довольно велика в спектре плавленого кварца, а при переходе к двухкомпонентному стеклу она уменьшается и продолжает систематически падать по мере обогащения стекла щелочью. В спектрах стекол, близких по составу к метасиликату, эта полоса вовсе отсутствует. Аналогичные наблюдения были сделаны в работе⁴⁶.

Поляризационный спектр плавленого кварца, показанный на рис. 7, характеризуется сильно поляризованным сплошным фоном комбинационного рассеяния, а также двумя поляризованными полосами 495 и 610 см^{-1} и деполяризованными полосами около 800 , 1130 и 1230 см^{-1} . Эти результаты хорошо согласуются с ранее полученными Арран⁴⁹. Для сравнения приведем заимствованные из этой работы фотометрические кривые (рис. 8). Отметим, однако, что в отличие от данных Арран в работе²⁵ не обнаружен слабый поляризованный спутник полосы $\sim 800 \text{ см}^{-1}$. Это, очевидно, связано с большей шириной спектрального интервала, выделяемого фотоэлектрической установкой в работе²⁵.

Поляризационные спектры двухкомпонентных силикатных стекол имеют много общего со спектром плавленого кварца. Здесь также обнаруживается поляризованный сплошной фон рассеяния, поляризованная полоса $\sim 550 \text{ см}^{-1}$ и деполаризованная полоса $\sim 800 \text{ см}^{-1}$. В калиевом стекле в области малых частот видна деполаризованная полоса $\sim 250 \text{ см}^{-1}$. Тот факт, что она деполаризована, наряду с отмеченным ранее отсутствием заметных изменений ее интенсивности в зависимости от содержания катионов, убедительно опровергает ее отнесение к колебаниям связи

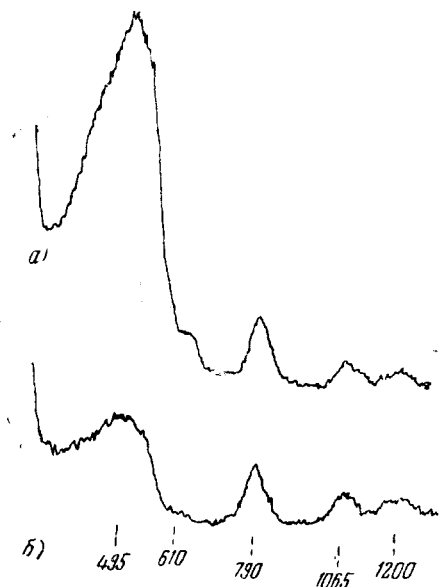


Рис. 7. Фотоэлектрическая запись поляризационного спектра плавленого кварца: а) интенсивный, б) слабый компонент²⁵.

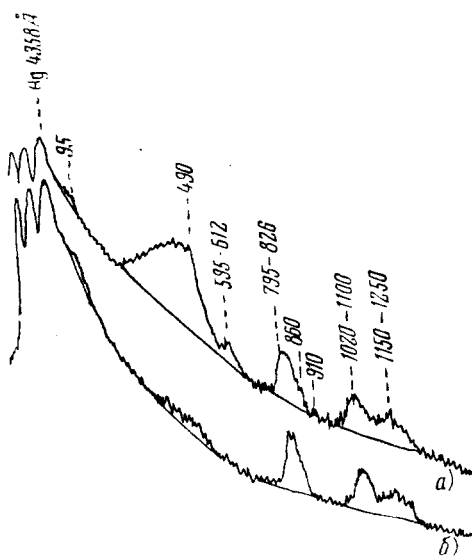


Рис. 8. Фотометрические кривые поляризационного спектра плавленого кварца: а) интенсивный, б) слабый компонент⁴⁹.

К—О. Правдоподобнее сопоставить эту полосу, например, с деформационными колебаниями силикатного скелета.

Очень важная деталь в поляризационных спектрах всех без исключения образцов состоит в следующем. Оказывается, что самые высокочастотные полосы (~ 1096 — 1170 см^{-1})—«аналоги» полос ~ 1130 и 1230 см^{-1} плавленого кварца—сильно поляризованы. Сопоставление последних результатов с ранее описанными об относительных интенсивностях рассматриваемых полос не оставляют места сомнениям в том, что эта группа полос в двухкомпонентных стеклах и в плавленом кварце связана с различными формами колебаний. Тем самым в свою очередь ставится под серьезное сомнение правильность представлений о постепенном переходе структуры плавленого кварца в структуру двухкомпонентного стекла, развиваемых авторами работ^{46, 47}. По-видимому, вернее считать, что переход от кварца даже к стеклу с наименьшим содержанием катионов сопровождается коренной, притом резкой, структурной перестройкой. Если бы было иначе, то поляризация полос не могла бы меняться резким образом. Исходя из представлений о постепенных структурных изменениях, трудно себе также представить, чтобы при переходе от кварца к стеклу увеличивалась поляризация рассматриваемых полос, потому что сетка стекла с дефектами в виде беспорядочно распределенных в ней катионов металла (точка зрения Е. Ф. Гросса и В. А. Колесовой^{46, 47}) еще менее правильна и симметрична

на, чем сетка плавленого кварца. Ниже будет показано, что теоретические расчеты подтверждают выводы, вытекающие из данного экспериментального исследования.

Представляет также интерес поведение полосы с частотой около 970 см^{-1} . В образцах стекол с содержанием щелочи до 28—30% эта полоса, будучи весьма слабой и диффузной, по-видимому, деполаризована. В области бисиликата ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$) полоса резко усиливается и становится отчетливо поляризованной. Едва ли можно объяснить этот, по существу качественный, скачок иначе, чем наложением полос, принадлежащих

двум различным структурам, из которых одна (соответствующая поляризованной полосе) появляется у составов, близких к бисиликату. В дальнейшем, по мере увеличения содержания щелочи в стекле, новая поляризованная полоса усиливается еще резче, становясь в спектре метасиликата натрия самой интенсивной полосой.

Одна из характерных особенностей спектра метасиликата натрия состоит в том, что он богаче полосами по сравнению со спектрами стекол предшествующих составов. В поляризованном свете выявляется другая особенность. Оказывается, что в этом случае в отличие от предшествующих стекол полосы с частотами около 970 и 1070 см^{-1} поляризованы по-разному: вторую из них следует считать деполаризованной или по крайней мере лишь слегка поляризованной (рис. 9).

Спектр метасиликата свинца в ряде отношений отличается от, казалось бы, родственного ему метасили-

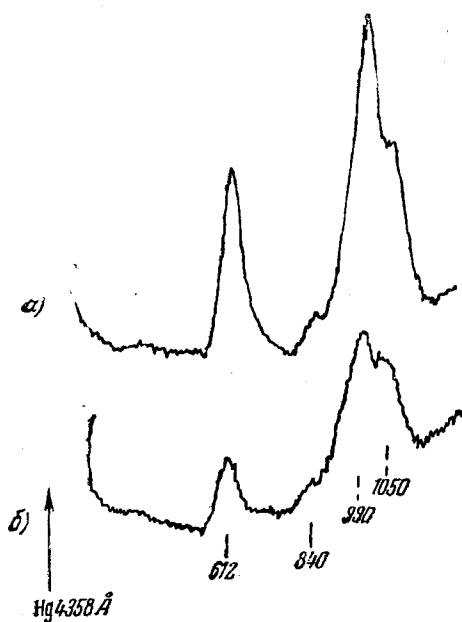


Рис. 9. Фотоэлектрическая запись поляризационного спектра стекла Na-50 (метасиликата): а) интенсивный, б) слабый компонент ²⁵.

ката натрия. Прежде всего, он проще спектра метасиликата натрия. Далее, вместо отчетливо разрешенных и интенсивных полос около 970 и 1070 см^{-1} , свойственных последнему спектру, здесь обнаруживается весьма широкая и интенсивная полоса со следами тонкой структуры и с максимумом около 960 см^{-1} . Вся она целиком поляризована. Кроме того, для этого стекла характерно интенсивное сплошное комбинационное рассеяние, которое в спектре метасиликата натрия совершенно отсутствует. Все это дает веские основания предполагать, что оба рассматриваемых стекла — метасиликаты свинца и натрия — имеют существенно различное строение.

Данные измерений, приведенные в работе ²⁵, использованы авторами для построения зависимостей частоты наиболее интенсивных полос в спектрах натриевосиликатных стекол от их состава (рис. 10). Сравнивая показанный на рис. 10 график с ранее полученным М. Ф. Вуксом и В. А. Иоффе (рис. 1), нетрудно установить их практически полную идентичность. Тем самым опровергаются приводившиеся ранее данные (рис. 3), принадлежащие Е. Ф. Гроссу и В. А. Колесовой ^{46, 47}.

Таким образом, измерения частот и степеней деполаризации в спектрах натриевосиликатных стекол свидетельствуют и о структурной перестройке в области бисиликата. К аналогичному выводу ранее в результате

исследования инфракрасных спектров этих стекол пришла В. А. Флоринская⁵⁰. Интересно отметить, что это подтверждается также и некоторыми другими измерениями, например измерениями вязкости стекол⁵¹. Поэтому предположение М. Ф. Вукса о существовании в стекле химического соединения бисиликата натрия, чему соответствует слоистое строение стекла в данной области, кажется правдоподобным и, безусловно, заслуживающим внимания.

Выводы. Самый общий результат исследований спектров комбинационного рассеяния сложных силикатных стекол состоит в более или менее достоверном установлении того факта, что в состав стекол входят различные крупные группировки из атомов и анионов и в первую очередь сочлененные между собой тетраэдры SiO_4 . По вопросу о характере сочленения этих тетраэдров в простых щелочносиликатных стеклах существует две точки зрения. Согласно первой из них, сочленение тетраэдров подчиняется статистическим законам, в силу чего стекло любого состава (за исключением метасиликата) не представляет собой химического соединения. Авторы другой точки зрения

исходят из структурной неоднородности стекол. В соответствии с этим стекло некоторого состава рассматривается в виде суперпозиции пространственно-сеточных, слоистых и цепочечных его структурных элементов. В частности, стеклу состава бисиликат натрия приписывается химическая формула $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, чему соответствует слоистое его строение.

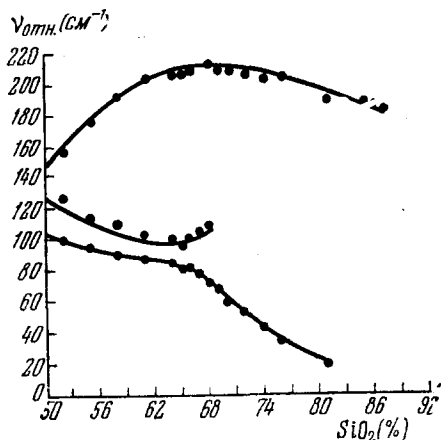


Рис. 10. График зависимости частот некоторых полос в спектрах натриевосиликатных стекол от их состава²⁵.

В. Исследование влияния различных химических элементов на строение силикатных стекол^{26, 27}

Влияние химических элементов на строение силикатных стекол было предметом разнообразных исследований. К сожалению, при этом применялись, как правило, косвенные методы исследования. Многое из сделанного и описанного в литературе по данному поводу основано на чисто умозрительных, нередко спекулятивных соображениях о возможном влиянии на процесс стеклования и в конечном итоге на атомно-молекулярную «архитектуру» стекла различных свойств его составных частей.

Бряд ли какой-либо другой физический или физико-химический метод может дать более ценные сведения по затронутому вопросу, чем метод изучения колебательных спектров. Все, что изложено в данном разделе, получено с помощью комбинационного рассеяния света.

В качестве объектов исследования авторами^{26, 27} были выбраны смешанные метасиликаты типа $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MeO} \cdot 2\text{SiO}_2$ и ортосиликаты типа $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Me}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MeO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$ для случаев трех- и четырехвалентных элементов Me соответственно. Последние, как видно, содержат окись натрия и окислы различных других элементов в таком суммарном молекулярном количестве, при котором ни один из тетраэдров SiO_4 не связан с другим общим атомом кислорода.

Выбор такого состава стекол отнюдь не случаен. Нетрудно показать, что при этом любой мыслимой структуре стекла можно приписать определенные спектральные отличительные признаки.

Рассмотрим этот вопрос подробнее на примере ортосиликатов.

Допустим, что элемент Me присутствует в таком стекле в виде катионов. Тогда в спектре обязательно должны проявиться тетраэдры SiO_4 , потому что введение в стекло окиси натрия, как было показано в ⁴⁶ и ²⁵, приводит к разрыву связей $Si-O-Si$. Случаю правильных тетраэдров соответствует только одна поляризованная полоса в спектре. Если тетраэдры SiO_4 в кулоновском поле катионов сильно деформированы, настолько сильно, что они утратили все свои элементы симметрии, то это выразится вообще в отсутствии поляризованных полос.

В этом случае, когда связь $Me-O$ имеет существенно ковалентный характер, можно допустить, что окисел элемента Me входит в общую сетку с Na_2O и SiO_2 . Мы полагаем, что при этом обязательно должен обнаружиться сплошной фон поляризованного комбинационного рассеяния, примыкающий к возбуждающей линии и аналогичный рассеянию в плавленом кварце и двухкомпонентных стеклах, бедных щелочью, т. е. с сильно развитым пространственным сочленением тетраэдров ²⁵. В дальнейшем будет показано, что это целиком подтверждается опытом. Кроме того, полосы спектра при этом, вероятно, должны быть особенно широки.

Не исключено, например, что окислы элемента Me , в частности, когда они являются сами по себе стеклообразующими, не будут вовсе входить в общую сетку, а будут скорее стремиться образовать свою собственную сетку. Тогда обязательно должна обнаружиться суперпозиция спектров стеклообразующего окисла и метасиликата $Na_2O \cdot SiO_2$. Последний хорошо нами изучен экспериментально ^{24, 25}, а в работах Б. И. Степанова и А. М. Прима ⁵²⁻⁵⁵ теоретически и имеет достаточно характерный вид. Разумеется, возможны и промежуточные структуры. Приблизительно так же могут быть интерпретированы и спектры метасиликатных стекол.

В работах ^{26, 27} проведено изучение влияния всех наиболее важных и практически доступных элементов (Be , Mg , Ca , Ba , Sr , Zn , Cd , Pb , Al , Bi , B , Ti , Ge , Zr). Три из них— Be , Al и Zr —исследовались в стеклах несколько иного состава, чем описанные выше (при меньшем относительном содержании окислов этих элементов). Свинцовое стекло удалось получить и исследовать в виде простого ортосиликата $2PbO \cdot SiO_2$.

Уже результаты исследования ортосиликата свинца показали, что характер его спектра действительно совместим с предположением о существовании пространственной сетки из тетраэдров SiO_4 , соединенных друг с другом атомами Pb . Примечательно, что спектр метасиликата свинца, как уже отмечалось, также обнаруживает признаки подобного сочленения выражающиеся, в частности, в наличии сплошного фона поляризованного комбинационного рассеяния. Поэтому нужно предположить, что и в этом стекле все тетраэдры сочленены, по крайней мере частично, за счет атомов свинца.

Дальнейшее исследование перечисленных выше смешанных метасиликатов позволило разделить все элементы по их влиянию на характер спектров на три группы.

В таблице III сведены результаты измерения частот в спектрах различных стекол. Спектры некоторых представителей первой группы, наиболее обширной, показаны на рис. 11. Поляризационный спектр одного стекла этой группы приведен на рис. 12. Для этих спектров характерны более или менее интенсивный сплошной фон поляризованного рассеяния, вблизи границы которого имеется небольшой пик, приблизительно сохраняющий свое положение ($\sim 625 \text{ см}^{-1}$) во всех стеклах, а также весьма широ-

Таблица III

Данные о частотах и состоянии поляризации полос в спектрах смешанных мета-и ортосиликатных стекол²⁷

№№ п/п	Стекло	Частоты (в см ⁻¹) и состояние поляризации полос
1	40Na ₂ O·10BeO·50SiO ₂	Сп. р. (с. п.), 620 (с. п.), 1065 (ч. п.)
2	*Na ₂ O·MgO·2SiO ₂	Сп. р. (с. п.), 635 (с. п.), 1010 (ч. п.)
3	*Na ₂ O·CaO·2SiO ₂	335 (д.), 500 (д.), 620 (с. п.), 985 (ч. п.), 1060 (ч. п.)
4	*Na ₂ O·SrO·2SiO ₂	335 (д.), 620 (с. п.), 980 (ч. п.), 1050 (ч. п.)
5	*Na ₂ O·BaO·2SiO ₂	310 (д.), 440—460 (д.), 600 (с. п.), 962 (ч. п.), 1075 (ч. п.)
6	*Na ₂ O·ZnO·2SiO ₂	Сп. р. (с. п.), 625 (с. п.), 1045 (ч. п.)
7	*Na ₂ O·CdO·2SiO ₂	Сп. р. с границей у 475—540 (с. п.), 625 (с. п.), 985 (ч. п.)
8	*Na ₂ O·PbO·2SiO ₂	Сп. р. с границей у ~530 (с. п.), 615 (с. п.), 962 (ч. п.)
9	40Na ₂ O·10Al ₂ O ₃ ·50SiO ₂	Сп. р. с границей у ~565 (с. п.), 1065 (ч. п.)
10	**Na ₂ O·Bi ₂ O ₃ ·2SiO ₂	Сп. р. с границей у ~445 (с. п.), 980 (ч. п.)
11	**Na ₂ O·B ₂ O ₃ ·2SiO ₂	Сп. р. с границей у ~510 (с. п.), 630 (с. п.), 730 (?), 1067 (ч. п.)
12	**Na ₂ O·TiO ₂ ·2SiO ₂	Сп. р. с границей у ~300 (с. п.), широкая полоса у 345 (д.), 700 (с. п.), 875 (с. п.), 1015 (д.)
13	**2Na ₂ O·GeO ₂ ·2SiO ₂	295 (д.), 580 (с. п.), 855 (ч. п.), 965 (ч. п.), 1092 (ч. п.)
14	40Na ₂ O·10ZrO ₂ ·50SiO ₂	Сп. р. (с. п.), 605 (с. п.), 930 (ч. п.), 1075 (ч. п.)
15	**2PbO·SiO ₂	Сп. р. (с. п.) с границей у ~500, 925 (ч. п.)

Условные обозначения: с. п.—сильно поляризована, ч. п.—частично поляризована, д.—деполяризована, сп. р.—сплошное рассеяние.

Примечание. Стекла, отмеченные одной и двумя звездочками, имеют (по анализу) состав, весьма близкий к мета-и ортосиликатам соответственно. Остальные стекла не анализировались, и их состав дан по синтезу.

кие высокочастотные полосы с максимумом около 980 см⁻¹. Ширина полос и особенно наличие сплошного фона рассеяния, по нашему убеждению, с несомненностью доказывают частичное пространственное сочленение большинства тетраэдров SiO₄, осуществляемое посредством атомов Me. Особенно сильной тенденцией встраиваться в сетку стекла отличаются Al, Bi, Pb и V. Судя по наличию полосы с частотой ~625 см⁻¹, характерной для метасиликата^{46, 25}, небольшая доля молекул Na₂O и SiO₂, не вступивших в общую с элементом Me сетку, образует структуры, близкие к метасиликатным цепочкам. Количество цепочечных структур различно для разных стекол. Большей или меньшей тенденцией встраиваться в сетку стекла отличаются также Be, Mg, Zn, Cd и Zr.

При обсуждении вопроса о тенденции химических элементов встраиваться в общую структурную сетку нельзя упускать из виду следующее. Интенсивность спектров комбинационного рассеяния, как отмечалось ранее, находится в прямой зависимости от характера связей. Чем они

ковалентнее, тем спектры, в общем, интенсивнее. Следовательно, оперируя интенсивностями в спектре рассеяния, мы, в сущности говоря, характеризуем «ковалентный вклад» химических элементов в структурную сетку. Поэтому оценка тенденции химических элементов встраиваться в сетку должна производиться с учетом общей интенсивности спектра.

В связи с этим, несомненно, интересно сопоставить между собой спектры различных стекол, полученные в совершенно идентичных условиях. Ввиду того, что многие образцы были различны по размерам и качеству,

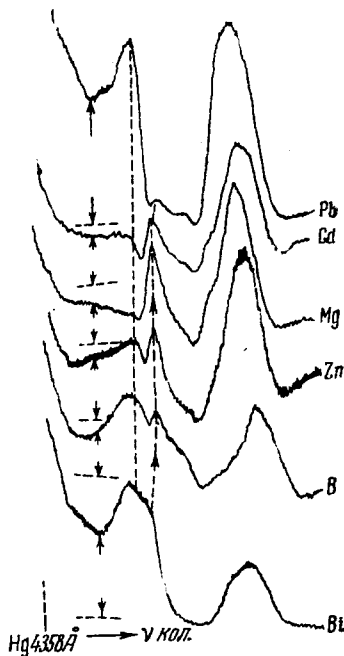


Рис. 11. Фотоэлектрические записи спектров некоторых смешанных мета- и ортосиликатных стекол. Пунктиром показан уровень фона вблизи возбуждающей линии, а стрелками — сплошное рассеяние ²⁶, ²⁷.

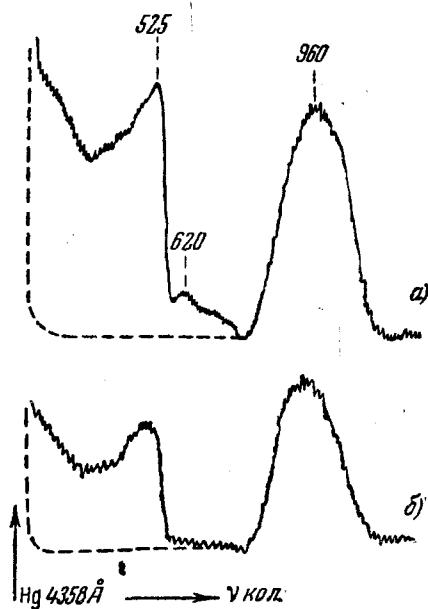


Рис. 12. Фотоэлектрическая запись поляризационного спектра смешанного метасиликатного стекла, содержащего в качестве третьего компонента PbO: а) интенсивный, б) слабый компонент ²⁶, ²⁷.

авторы ²⁶, ²⁷ смогли это сделать только для трех стекол, содержащих PbO, MgO и B₂O₃. С целью иллюстрировать результаты сопоставления на рис. 13 показаны эти спектры. Мы видим, что наиболее интенсивен спектр свинцового, наименее — спектр борного стекла. Магниевое стекло занимает промежуточное место.

Можно было бы думать, что высокая интенсивность спектра свинцового стекла, слегка окрашенного в желтый цвет, вызвана относительной близостью возбуждающей линии ($\lambda = 4358 \text{ \AA}$) к полосе соответственного поглощения (явление резонанса). Это возражение, однако, целиком снимается в случае бесцветного магниевого стекла. По-видимому, здесь все-таки сказывается степень ковалентности связей Me—O. Значит, связь Mg—O в стекле ковалентнее связи B—O.

На первый взгляд такой вывод парадоксален. Вычисление степени ионности связей с помощью шкалы электроотрицательностей по Паулингу дает обратные результаты (см. табл. I). Нужно, однако, заметить, что эта шкала, строго говоря, применима к изолированным связям.

В такой сложной конденсированной системе, как стекло, положение может измениться.

Убедительной, на наш взгляд, иллюстрацией к этому может служить германиевое стекло GeO_2 . Результаты исследования некоторых стекол, содержащих германий, будут изложены ниже. Здесь только отметим, что его спектр оказывается в несколько раз интенсивнее спектра стеклообразного кремнезема, хотя по всем данным стекла построены совершенно одинаковым образом. Вместе с тем, согласно расчету, степени ковалент-

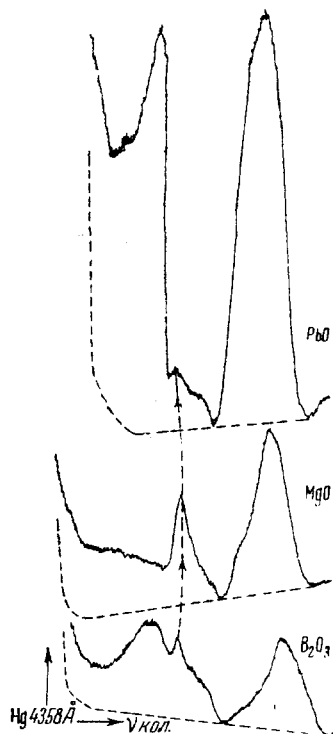


Рис. 13. Сопоставление спектров стекол, содержащих PbO , MgO и B_2O_3 . Спектры записаны в идентичных условиях ²⁷.

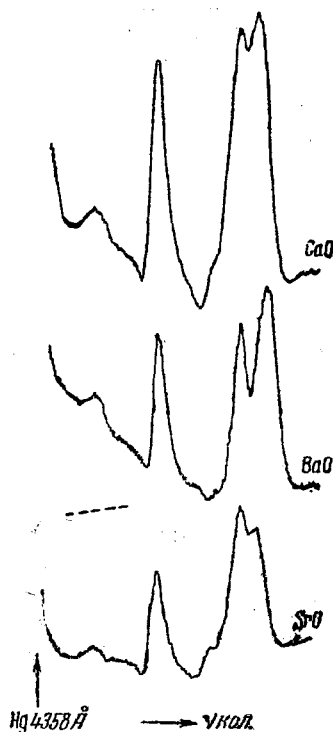


Рис. 14. Фотоэлектрические записи спектров смешанных метасиликатных стекол, содержащих окислы CaO , BaO и $\text{SrO}^{26, 27}$.

ности связей Ge—O и Si—O равны друг другу и составляют приблизительно 50%.

Таким образом, оценки степени ионности (ковалентности) связей в стекле, основанные на применении обычной шкалы электроотрицательностей элементов, имеют грубо приближенный характер и не учитывают взаимного влияния различных структурных образований в стекле. Заметим, что подобные соображения уже высказывались в литературе ¹¹.

Ко второй группе, согласно спектроскопическому исследованию, относятся стекла, содержащие окислы CaO , BaO и SrO . Их спектры показаны на рис. 14. Они характеризуются несколько менее широкими полосами, отсутствием сплошного фона поляризованного рассеяния, вместо которого наблюдается два сравнительно слабых деполаризованных максимума (~ 320 и $\sim 470 \text{ см}^{-1}$), хорошим разрешением структуры высокочастотной полосы и несколько иным распределением интенсивностей. По своему виду полученные спектры во всех деталях, за исключением

максимумов с частотами ~ 320 и $\sim 470 \text{ см}^{-1}$, напоминают спектры натриево-силикатных стекол, близких по составу к метасиликату. Особенно отчетливо сходство видно в случае стекла, содержащего SrO .

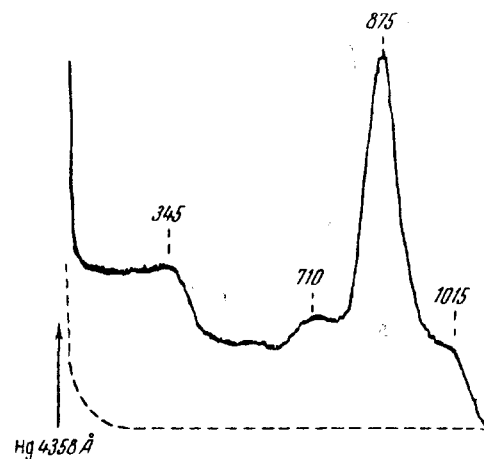


Рис. 15. Фотоэлектрическая запись спектра стекла $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$. Пунктиром показан уровень фона²⁷.

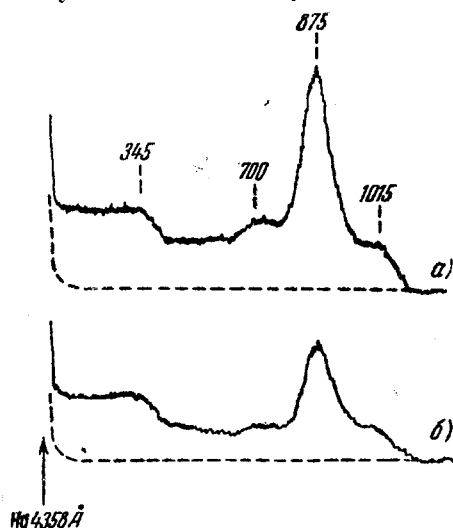


Рис. 16. Фотоэлектрическая запись поляризационного спектра стекла $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$: а) интенсивный, б) слабый компонент²⁷.

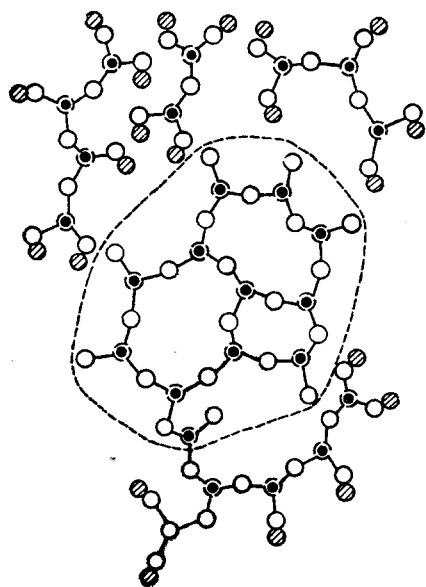


Рис. 17. Схематическое изображение структуры двухкомпонентного щелочносиликатного стекла. Условные обозначения: \bigcirc —O, \oplus —Si, \bullet —Na. Пунктиром выделена пространственно-сетчатая область. Внепунктирной области—следы слоев из тетраэдров SiO_4 ^{26,27}.

Так как эти стекла по суммарному содержанию окислов Na_2O и MeO представляют собой метасиликаты, отмеченные выше факты позволяют сделать вывод, что металлы Ca, Ba и Sr входят в стекла в виде катионов (подобно Na и K), вследствие чего в спектрах таких стекол проявляются колебания кремнийкислородных метасиликатных цепочек.

Третья группа содержит одно-единственное стекло состава $2\text{Na}_2\text{O} \times \times \text{TiO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$. Спектр этого стекла, показанный на рис. 15, в высшей степени своеобразен. Как видно из рисунка, в отличие от прежних спектров, из данного выпали полосы с частотами около 625 и 980 см^{-1} . Вместо них наблюдается весьма интенсивная и поляризованная (см. рис. 16) полоса $\sim 875 \text{ см}^{-1}$. Далее, в спектре обнаруживается сплошной фон также поляризованного рассеяния с сильно смещенной границей (по-видимому, до $\sim 750\text{--}800 \text{ см}^{-1}$). На фоне этого рассеяния выделяются широкие деполаризованная (с границей у $\sim 345 \text{ см}^{-1}$) и поляризованная ($\sim 700 \text{ см}^{-1}$) полосы. Со стороны больших колебательных частот к полосе $\sim 875 \text{ см}^{-1}$ примыкает слабый деполаризованный спутник с частотой 1015 см^{-1} .

Создается впечатление, что в данном случае в спектре проявляются колебания свободных тетраэдров SiO_4 и комплексной пространственной сетки $\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$. При этом полосе $\sim 875 \text{ см}^{-1}$ авторы ^{26, 27} интерпретируют как принадлежащую полносимметричному колебанию тетраэдров SiO_4 . К одному трижды вырожденному антисимметричному колебанию отнесена полоса 1015 см^{-1} , к другому трижды вырожденному и к дважды вырожденному колебаниям—весьма широкая полоса с границей со стороны больших колебательных полос у $\sim 345 \text{ см}^{-1}$. Такая интерпретация полос колебания тетраэдров подтверждается теоретическим расчетом в ⁵²⁻⁵⁵.

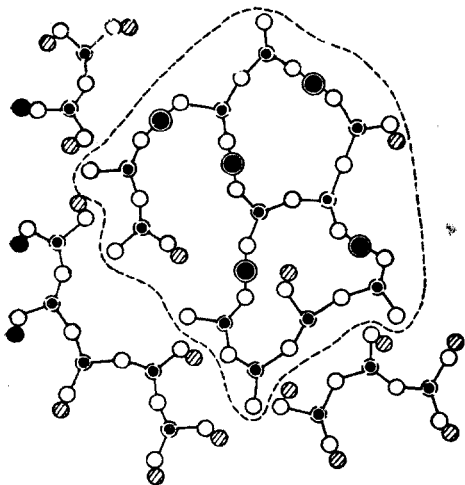


Рис. 18. Схематическое изображение структуры трехкомпонентного стекла, содержащего в качестве третьего компонента PbO . Условные обозначения: \bigcirc —O, \bullet —Si, \odot —Pb. Пунктиром выделена пространственно-сеточная область, в которой тетраэдры SiO_4 частично связаны через атомы Pb. Вне пунктирной области цепочки из тетраэдров SiO_4 ^{26, 27}.

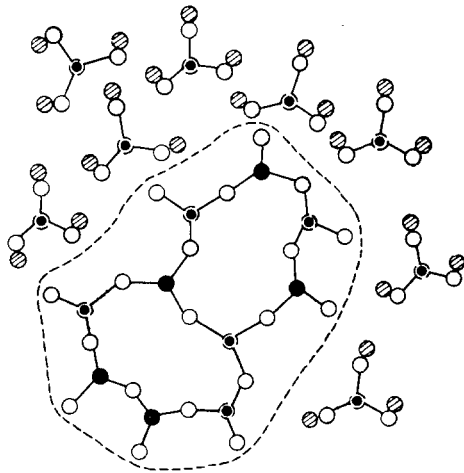


Рис. 19. Схематическое изображение структуры трехкомпонентного стекла, содержащего в качестве третьего компонента TiO_2 . Условные обозначения: \bigcirc —O, \bullet —Si, \odot —Ti, /// —Na. Пунктиром выделена пространственно-сеточная область, составленная из тетраэдров SiO_4 и TiO_4 . Вне пунктирной области свободные тетраэдры SiO_4 ^{26, 27}.

Она также находится в хорошем согласии с результатами исследования множества других тетраэдрических молекул ⁵⁶ и с данными о поляризационных измерениях, содержащимися в ^{26, 27}.

Заслуживает специального внимания тот факт, что граница сплошного фона рассеяния в титановом стекле в отличие от других силикатных стекол резко смещается в сторону больших колебательных частот. Чтобы объяснить такое смещение (с учетом противоположного влияния массы атома Ti), необходимо сделать предположение о значительно большей жесткости связи Ti—O по сравнению со связью Si—O . Не исключено, что упрочение связи Ti—O вызвано тем, что в атоме Ti внешними являются $3d$ -электроны, участвующие в образовании связи.

С целью наглядности на рис. 17—19 в схематическом изображении показана структура некоторых стекол, выведенная на основании анализа спектроскопических данных.

Целесообразно сопоставить между собой выводы о тенденции различных элементов встраиваться в структурную сетку, полученные из спектроскопического и других исследований. Общеизвестно, что такой весьма отчетливой тенденцией отличается алюминий. Данные о спектрах комбинационного рассеяния, как уже отмечалось выше, целиком это

подтверждают. Результаты исследования термического расширения различных стекол, проведенного Стенворсом⁵⁷, совместимы с предположением, что Mg и Zn, способны входить в сетку, а Ca и Ba не способны. Эти факты также хорошо согласуются со спектроскопическими данными. Согласно Фаянсу и Крейдлю⁵⁸, а также данным более поздней работы Стенворса⁶⁰, тенденцией входить в сетку характеризуются атомы свинца и висмута. В последнее время удалось даже сварить «силикатные» стекла с суммарным молекулярным содержанием Bi_2O_3 и PbO , доходящим до 95%⁶⁰. Такие стекла, по существу, даже нельзя называть силикатными. И эти факты находятся в хорошем согласии с результатами исследования спектров комбинационного рассеяния.

Таким образом, интерпретация спектров комбинационного рассеяния смешанных мета- и ортосиликатов, предложенная авторами^{26, 27}, может считаться вполне приемлемой и служить основой для дальнейших экспериментальных исследований подобного рода.

Представляет также интерес сопоставить результаты спектроскопического исследования с выводами о строении различных стекол, сформулированными в работах Дитцеля^{7, 8}. Напомним, что, согласно Дитцелю, «сильные катионы» (вроде V^{+3} , Bi^{+3} , Ti^{+4} , Ge^{+4} и т. д.) не должны отличаться тенденцией встраиваться в кремнийкислородную сетку, стремясь, напротив, создать собственное окружение анионами кислорода*). В этом смысле они конкури-

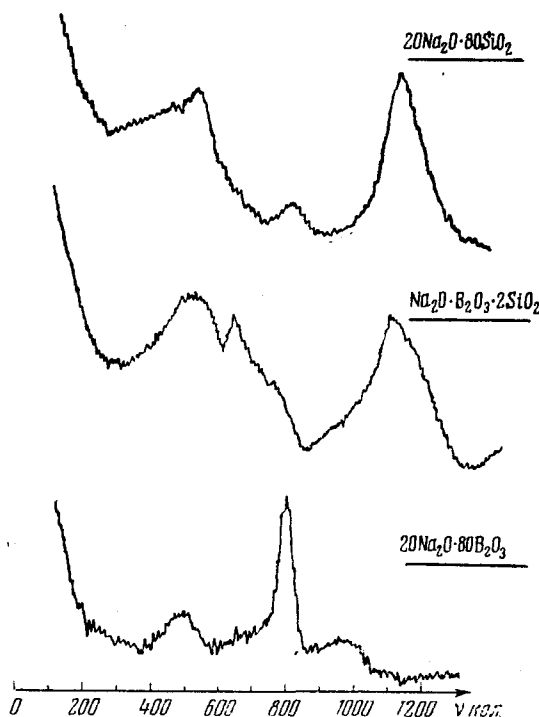


Рис. 20. Сопоставление спектров смешанного ортосиликата $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, силикатного стекла Na-20 и боратного стекла Na-20.

руют с катионами кремния. Спектроскопические данные, по крайней мере для исследованных в^{26, 27} стекол, не подтверждают этого вывода полностью. Картина получается гораздо сложнее, чем следует из умозрительной концепции Дитцеля.

Рассмотрим этот вопрос несколько подробнее.

Согласно представлениям Дитцеля, в трехкомпонентном натриево-боросиликатном стекле должны были бы существовать независимые бор- и кремнийкислородные сетки с равномерно распределенными в них катионами натрия. Исследованное нами стекло имело (по анализу) состав ортосиликата $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Следовательно, вокруг атомов кислорода кремнийкислородной сетки должно располагаться вдвое больше катионов Na^+ , чем вокруг атомов кислорода боркислородной сетки. Если это

*) Снова напомним, что в представлениях Дитцеля тенденция к образованию общей структурной сетки целиком определяется электростатическими силами взаимодействия.

так, то в спектре должна проявиться суперпозиция колебаний боратного и силикатного стекол состава Na-25.

На рис. 20, наряду со спектром трехкомпонентного стекла, показаны спектры двухкомпонентных стекол Na-20 (силикатное) и Na-20 (боратное). Небольшая вариация в составе этих стекол не существенна. Как видно, суперпозиции спектров не наблюдается. Следовательно, правило Дитцеля в данном случае не соблюдается.

Еще хуже обстоит дело с титановыми стеклами. Здесь, как уже отмечалось, правдоподобно предположить существование комплексной сетки типа $\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ и свободных тетраэдров, в которых отрицательные заряды атомов кислорода компенсируются зарядами катионов натрия. Вместе с тем, согласно Дитцелю, в спектре должны были бы обнаруживаться по крайней мере полосы стекла, имеющего состав Na-40.

Не укладывается в представления Дитцеля также поведение таких металлов, как Bi, Pb, Cd, Zn и некоторых других. Это особенно отчетливо видно в случае стекла, содержащего Bi_2O_3 ; никаких признаков компоненты, имеющей состав Na-25, в спектре этого стекла не обнаруживается (см. рис. 11).

В качестве примера, когда правила Дитцеля выполняются в точности, приведем смешанный ортосиликат германия $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{GeO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$. Его спектр показан на рис. 21. Из требования равномерного распределения катионов натрия (концепция Дитцеля) следует, что в спектре рассматриваемого ортосиликата должны проявиться полосы двухкомпонентных силикатного и германиевого стекол состава Na-40. Это в действительности наблюдается на опыте, что для первого из стекол непосредственно доказывается рис. 21. Таким образом, анализ спектроскопических данных позволяет уточнить и исправить широко распространенные представления о структуре стекол.

В связи с изложенным выше материалом сделаем также замечание по поводу одного неверного, но широко распространенного толкования инфракрасных спектров различных кристаллических силикатов.

Как известно, силикаты могут существовать в виде различных структур. Некоторые из них образуют пространственную сетку. Типичным представителем таких силикатов может служить кварц. Другие образуют слои и цепи. Имеются, наконец, силикаты, которым приписывают так называемое «островное» строение. Это — кристаллические аналоги ортосиликатных стекол. В работе Шефера, Матосси и Вирца⁴¹ в числе прочих исследованы в инфракрасной области спектры силикатов с «островной» структурой: Be_2SiO_4 — фенакит, $(\text{CaOTi})\text{SiO}_4$ — титанит, $(\text{Zn}, \text{Mg})\text{SiO}_4$ — троостит и др., а также привлечены литературные данные о цирконе — ZrSiO_4 и виллемите — Zn_2SiO_4 . В результате анализа всех спектров авторы работы⁴¹ сочли возможным отнести четыре полосы, принадлежащие этим силикатам, к колебаниям свободных тетраэдров SiO_4 . В дальнейшем эти данные используются при интерпретации колебательных спектров стекол.

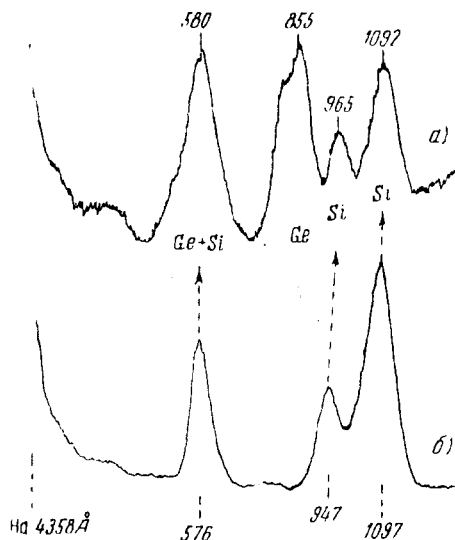


Рис. 21. Сопоставление спектров смешанного ортосиликата $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{GeO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$ (а) и силикатного стекла Na-40 (б).

Как следует из результатов изучения комбинационного рассеяния, свободные тетраэдры SiO_4 в ортосиликатных стеклах не проявляются даже в грубом приближении. Поэтому идентификация соответствующих полос в спектрах кристаллических силикатов Шефером, Матосси и Вирцем является неубедительной.

Описанием характера спектров различных стекол и интерпретацией строения этих стекол мы пока ограничимся. Объяснить различное поведение химических элементов на данном этапе затруднительно. Для этого нужен дополнительный экспериментальный материал. В частности, чрезвычайно важно и интересно провести аналогичное исследование других систем, например фосфатной и боратной. Чтобы показать, насколько трудным и запутанным является вопрос о влиянии химических элементов на строение стекла, снова обратим внимание на некоторые из исследованных в ²⁶, ²⁷ стекол. Как уже отмечалось, окислы титана и германия по-разному влияют на строение трехкомпонентного стекла. Вместе с тем Ti и Ge имеют одинаковую валентность и не сильно различаются величинами ионных радиусов. В и Bi, с другой стороны, имеют существенно различные ионные радиусы, но ведут себя в стеклах, по-видимому, аналогичным образом.

Выводы. Исследование спектров комбинационного рассеяния смешанных мета- и ортосиликатов указывает на различную роль химических элементов в процессе стеклования. По своему характеру спектры делятся на три группы. Каждый из спектров поддается определенной интерпретации и позволяет сделать заключение о строении исследованных стекол. Между поведением химических элементов, фиксируемым спектроскопически, и некоторыми другими косвенными методами, имеется полное соответствие.

Г. О спектрах жидких силикатов — эфиров ортокремневой кислоты, рассматриваемых как аналоги силикатных стекол

Еще более двух десятков лет назад Зингером и Вейлером ⁶¹ и Зингером ⁶² была предпринята попытка интерпретации спектров некоторых силикатов и силикатных стекол на основе экспериментального изучения жидких силикатов — эфиров ортокремневой кислоты, т. е. соединений с общей формулой $\text{Si}(\text{OC}_m\text{H}_n)_4$. Недавно аналогичная попытка повторена в работе А. Н. Лазарева ⁶³. Смысл такого рода сопоставлений состоит в следующем. Как отмечалось уже ранее, основным структурным элементом стекла является тетраэдр SiO_4 . Согласно рентгеноструктурному исследованию мономерного метилового эфира $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, проведенному Эйлитцем ⁶⁴, и в этом веществе проявляется группа SiO_4 , имеющая ту же симметрию и те же размеры, что и в кристаллическом кварце. Таким образом, изучая колебательные спектры мономерного эфира и его продуктов конденсации, можно, казалось бы, выделить частоты внутренних колебаний тетраэдра SiO_4 , проследить за их изменениями в зависимости от степени полимеризации молекул $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ и полученные данные затем применить к интерпретации спектров стекол.

Именно так и поступили авторы работ ⁶¹, ⁶². Анализируя собственные экспериментальные данные, они нашли возможным приписать колебаниям тетраэдрической группы SiO_4 в спектре мономерного метилового эфира следующие частоты (в см^{-1}): 1205, 1192, 1170 (ν_1), 1110—1080 (ν_2), 842 (ν_3) и 642 (ν_4). Поскольку колебания ν_1 и ν_2 относятся к трижды вырожденным, их расщепление на несколько компонентов, по мнению авторов ⁶¹, ⁶², означает не что иное, как снятие вырождения. Поляризационные измерения по данным ⁶² не противоречат предложенной интерпретации.

По мере увеличения степени полимеризации эфиров—при переходе от мономерного к димерному, тримерному и декамерному эфирам—полосы ν_1 и ν_2 практически сохраняют свое положение в спектре, полосы же ν_3 и ν_4 смещаются в сторону меньших колебательных частот (особенно резко последняя из них, которая быстро достигает предельного значения, приблизительно равного 520 см^{-1}). Предельные значения частот в спектре исследованных эфиров сопоставляются авторами ^{61, 62} с частотами полос в спектре кристаллического кварца.

Сходные соображения положены в основу исследования метиловых и этиловых эфиров кремневой кислоты, проведенного А. Н. Лазаревым ⁶³. Разница заключается лишь в несколько иной трактовке полученных результатов: в отличие от Вейлера предельные значения частот силикатного скелета эфиров А. Н. Лазаревым сопоставлялись с частотами не кристаллического кварца, а щелочносиликатного стекла, близкого по составу к метасиликату, построенному из бесконечно длинных кремнийкислородных цепей. При этом А. Н. Лазарев констатирует почти полное соответствие между спектрами тех и других объектов.

Расчет на то, что в спектрах мономерных эфиров кремневой кислоты могут отдельно проявиться колебания тетраэдров SiO_4 , нам представляется крайне сомнительным. Гораздо вернее предположить возможность взаимодействия колебаний связей Si—O и C—O . Тогда при интерпретации полос нужно считаться с иной, более низкой, чем T_d , симметрией молекулы эфира в целом. Решение механической задачи о колебаниях молекул $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, проведенное Игучи ⁶⁵, показало, что в этом случае в спектре среди скелетных колебаний должны наблюдаться четыре поляризованные полосы.

С целью проверить это обстоятельство в работе ⁶⁶ предпринято тщательное исследование поляризационных спектров мономерных метилового и этилового эфиров, а также некоторых продуктов конденсации этих эфиров. Измерение степеней деполаризации производилось фотоэлектрическим методом. Полученные данные приведены в таблице IV, а некоторые из записей—на рис. 22.

Таблица IV

Данные о частотах, интенсивностях и состоянии поляризации полос в спектрах различных эфиров кремневой кислоты ⁶⁶

$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$	$\text{OSi}_2(\text{OCH}_3)_4$	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	$\text{OSi}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	$\text{O}_2\text{Si}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_8$
412 (1; 0,80)	445 (1,5;)			
640 (10; 0,03)	577 (10; 0,05)	656 (6; 0,05)	614 (2; 0,13)	604 (1,5; 0,18)
844 (2; 0,80)	692 (0)	792 (3; 0,62)	685 (0)	640 (0)
	808 (5,5; 0,50)	822 (3; 0,53)	800 (1,5; 0,31)	703 (0,5; ?)
1082 (5; 0,20)	838 (6; 0,40)	939 (8; 0,27)	935 (1; 0,78)	796 (2; 0,34)
1111 (4; 0,32)	1090 (4,5; 0,30)	1096 (2; 0,74)	935 (2,5; 0,27)	940 (1; 0,80)
1186 (4; 0,32)	1190 (2; пол.)	1173 (4,5; 0,15)	1095 (2,5; 0,27)	1096 (2,5; 0,22)
1269 (1,5; пол.)	1267 (2; пол.)	1205 (2; 0,77)	1170 (0)	1170 (0)
1371 (1; пол.)	1375 (1; пол.)	1302 (4,5; 0,77)	1296 (1,5; 0,70)	1295 (2; 0,48)
1466 (5,5; 0,80)	1466 (8; 0,80)	1460 (10; 0,83)	1456 (4; 0,70)	1456 (4; 0,55)

Условные обозначения: в скобках первая цифра указывает относительную интенсивность полосы, а вторая—ее степень деполаризации. Для слабых линий, обнаруженных фотографически, всюду дается значение интенсивности 0.

Как видно, в спектре метилового эфира, вопреки экспериментальным данным Вейлера ⁶², к числу поляризованных нужно отнести вместо одной несколько линий, что находится в хорошем согласии с теоретическим расчетом Игучи ⁶⁵. Приблизительно аналогичная картина наблюдается и в случае других эфиров. Тем самым доказывается необоснованность вывода

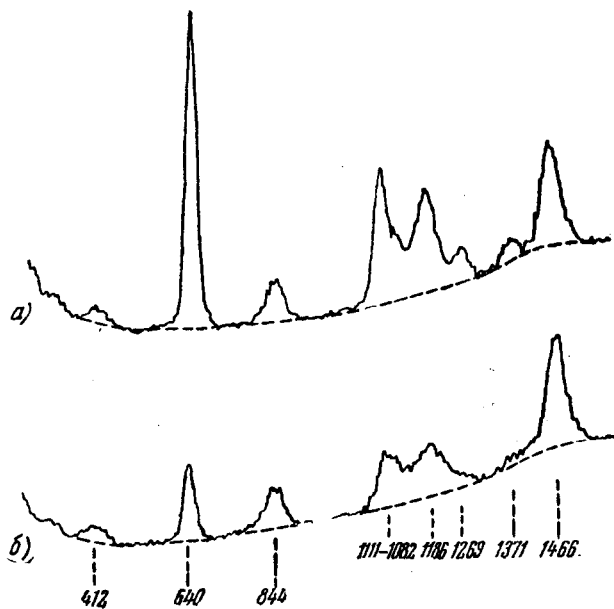


Рис. 22. Фотоэлектрическая запись поляризационного спектра метилового эфира $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$: а) интенсивный, б) слабый компонент ⁶⁶.

о принадлежности к колебаниям тетраэдра SiO_4 четырех полос в спектре молекул $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ и вообще ставится под серьезное сомнение возможность и целесообразность самих по себе попыток проводить параллель между спектрами эфиров кремневой кислоты и силикатных стекол и на этом пути искать решение проблемы строения стекол.

3. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СПЕКТРОВ РАССЕЯНИЯ НЕКОТОРЫХ КРИСТАЛЛОВ. СОПОСТАВЛЕНИЕ С ОПЫТНЫМИ ДАННЫМИ ДЛЯ СИЛИКАТНЫХ И ГЕРМАНИЕВЫХ СТЕКОЛ

Попытки теоретической интерпретации колебательных спектров кристаллических силикатов предпринимались неоднократно. Так, например, в работе Саксена ⁶⁷ проведен расчет частот в спектре α -кварца, а в работе Барриола ⁶⁸ — в спектре β -кварца. Однако эти расчеты выполнены грубо, а результаты приведены в весьма неудобной форме, затрудняющей их сопоставление с экспериментом. Матосси ⁶⁹ приводит выражения для частот колебаний пироксеновой цепочки из тетраэдров SiO_4 , попарно сочлененных тетраэдров и кварца. О точности этих выражений судить трудно. Можно только сказать, что, в частности, для цепочки результаты заведомо неверны, поскольку Матосси для косинуса углов $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ принимает неправильное значение.

Перенесение результатов расчета спектров кристаллических силикатов на стекла сопряжено с некоторыми специфическими трудностями. Нужно знать, как сочленены между собой тетраэдры в стеклах и какую роль

в структуре стекол играют различные химические элементы. Прямой опыт не может дать ответа на первый вопрос. Правильнее скорее в самих результатах теоретического расчета частот, основанного на достаточно разумной структурной модели, искать ее подтверждение. Различные точки зрения на характер сочленения тетраэдров SiO_4 в щелочносиликатном стекле были изложены ранее.

Несколько проще обстоит дело с вопросом о влиянии химических элементов на строение стекла. Имеющиеся экспериментальные данные позволяют довольно уверенно судить о том, какие элементы и в какой степени входят в кремнийкислородную сетку стекла^{26, 27}. Тем самым определяются область применимости теоретических расчетов и пути их дальнейшего усовершенствования.

До последнего времени почти отсутствовали работы, в которых результаты теоретических расчетов частот в спектрах кристаллических силикатов применялись бы к проблеме строения стекол. Единственная попытка такого рода принадлежит авторам²¹. Эти авторы исходили из предположения о сосуществовании в щелочносиликатных стеклах пространственно-сеточных, слоистых и цепочечных структур. Применив к некоторым из полос спектра выражения для колебания цепочки, выведенные Матосси⁶⁹, им удалось интерпретировать ряд важных экспериментальных фактов. Тем не менее полученные при этом результаты отнюдь нельзя считать окончательными, потому что правильность самих по себе выражений для частот может быть поставлена под сомнение.

Только недостаточным развитием теории вопроса можно объяснить тот факт, что в течение длительного времени авторы многих работ⁷⁰⁻⁷⁴ при интерпретации экспериментальных данных руководствовались явно неправильным представлением, впервые высказанным Шефером, Матосси и Вирцем⁴¹, согласно которому в спектрах стекол сохраняются формы колебаний изолированных тетраэдров SiO_4 . В некоторой степени этот вопрос освещен нами ранее. Справедливая критика представления Шефера, Матосси и Вирца и их последователей содержится в работе В. А. Колесовой⁷⁵.

Весьма существенный шаг вперед в интерпретации колебательных спектров кристаллических силикатов и стекол был недавно сделан Б. И. Степановым и А. М. Прима⁵²⁻⁵⁵. Ими рассмотрены колебания β -кварца и кристобалита, свободных тетраэдров SiO_4 , пироксеновой цепочки и бесконечного слоя из тетраэдров SiO_4 . Последняя задача решена впервые. Все расчеты выполнены в двух вариантах: строго и с разумным упрощением по методу, ранее разработанному М. А. Ельяшевичем и Б. И. Степановым применительно к колебаниям молекул. Помимо частот, вычислены также относительные интенсивности колебательных полос, а также состояния поляризации полос комбинационного рассеяния. Для этой цели применена схема аддитивности, предложенная М. В. Волькенштейном, причем учтены изменения составляющих поляризуемости вдоль и поперек связей.

Не вдаваясь в детали, охарактеризуем вкратце основные результаты упрощенного варианта расчетов, когда исключено влияние деформационных колебаний и во всех случаях, за исключением кварца и кристобалита, введены две упругие постоянные, а затем обратимся к их сопоставлению с опытным материалом.

Для удобства часть этих результатов, относящихся только к спектрам комбинационного рассеяния, собрана в виде схематически изображенных на рис. 23 спектров. При этом приняты следующие условные обозначения. Пунктирными линиями показаны полосы, запрещенные в данном приближении, двойными линиями — вращенные полосы. Буквы *A*, *B*, и *F*

с индексами и римские цифры обозначают тип симметрии колебаний, а числа—состояние поляризации полос. Колебания A_2 , B_1 , B_2 и F , а также V и VI деполаризованы. Относительные интенсивности полос комбинационного рассеяния резко зависят от соотношения величин $\frac{\partial \alpha_{\perp}}{\partial q}$ и $\frac{\partial \alpha_{\parallel}}{\partial q}$.

На рис. 23 приводятся результаты расчета для двух крайних случаев: $\frac{\partial \alpha_{\perp}}{\partial q} = 0$, $\frac{\partial \alpha_{\parallel}}{\partial q} \neq 0$ и $\frac{\partial \alpha_{\perp}}{\partial q} \neq 0$, $\frac{\partial \alpha_{\parallel}}{\partial q} = 0$. При $\frac{\partial \alpha_{\perp}}{\partial q} = \frac{\partial \alpha_{\parallel}}{\partial q}$ правилами отбора разрешены только полностью симметричные колебания. Как следует из имеющихся

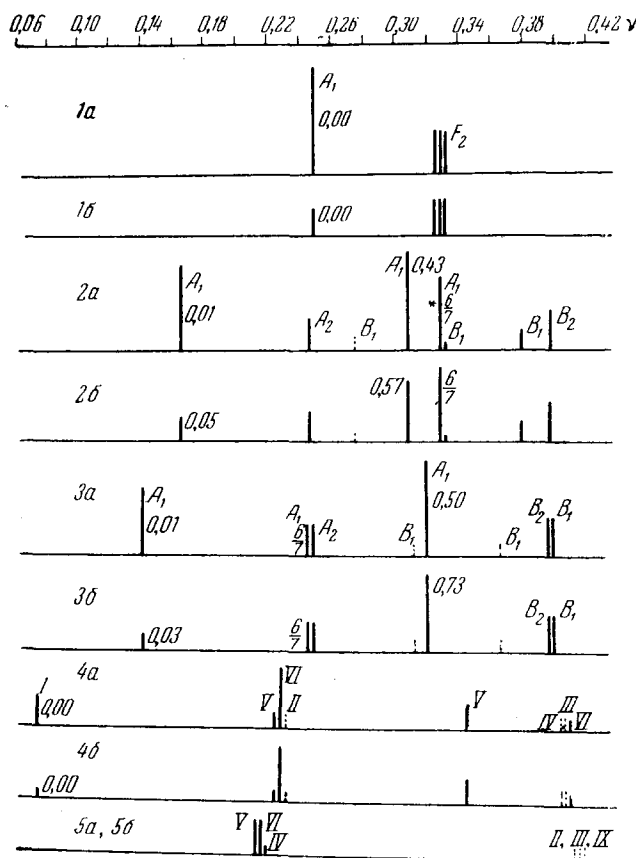


Рис. 23. Теоретические спектры комбинационного рассеяния: 1—тетраэдр SiO_4 , 2—цепочка, 3—слой, 4— β -кварц, 5— β -кристобалит; а) — при $\frac{\partial \alpha_{\parallel}}{\partial q} = 0$, б) — при $\frac{\partial \alpha_{\perp}}{\partial q} = 0^{52-55}$.

опытных данных для кристаллов, в действительности, по-видимому, реализуется промежуточный случай. Звездочкой отмечены случайно вырожденные колебания, для которых вырождение снимается в том случае, если различные связи Si—O характеризуются двумя различными по величине упругими постоянными.

Из рис. 23 видно, что каждая из рассмотренных структур характеризуется специфическим для нее спектром. В частности, в кварце и кристобалите в отличие от цепочки и слоя в области самых больших колебательных частот лежат деполаризованные полосы. Спектр β -кристобалита ока-

зывается проще спектра β -кварца, что естественно вызвано его большей симметрией. Уже по этому признаку можно, казалось бы, идентифицировать ту и другую структуры. К сожалению, отсутствие достаточного экспериментального материала пока не позволяет провести последовательную проверку теоретических результатов для кристаллов. Отметим, однако, что данные, содержащиеся в ⁷⁶, как будто бы не подтверждают вывода о сравнительной простоте спектра β -кристобалита.

Чтобы перейти к сопоставлению приведенных выше схематических спектров кристаллических силикатов с реальными спектрами стекол, как уже отмечалось, необходимо сделать определенное предположение о структуре стекол. Авторы ⁵²⁻⁵⁵ исходили из того, что плавленный кварц, бисиликат и метасиликат натрия в структурном отношении представляют собой произвольно ориентированные друг относительно друга весьма мелкие кристаллы кварца и двумерные и одномерные силикатные кристаллы соответственно. Это позволило вычислять интенсивности и степени деполаризации полос по таким же правилам, как и в случае обычных систем со свободно ориентирующимися частицами.

Конечно, выбранная авторами модель стекла с физической точки зрения слишком примитивна. Если исходить из кристаллитных представлений, то, во всяком случае, правильнее под кристаллитами понимать области ближнего порядка, не имеющие фазовых границ, на что обращалось внимание ранее. Такой выбор авторами ⁵²⁻⁵⁵, однако, оправдывается соображениями простоты расчета. Вряд ли уточнение модели стекла в сформулированном выше смысле могло бы внести что-либо новое в результаты расчета.

Необходимо обратить внимание еще на одно обстоятельство. Строго говоря, опытные данные, по крайней мере для плавленного кварца, уместно сравнивать с теоретическими для β -, а не для α -кварца — устойчивой в области обычных температур модификации кварца. Соответствующие расчеты авторами ⁵²⁻⁵⁵ не проводились. Можно, однако, ожидать ^{77, 78}, что значительных поправок учет этого обстоятельства не внесет. Во всяком случае, коррективы не должны превышать ошибок, связанных с приближенным характером расчетов. После этих замечаний обратимся к сопоставлению теоретических и опытных данных о спектрах стекол.

По-прежнему для наглядности представим результаты расчетов схематически, показав рядом также в схематическом виде полученные экспериментально спектры (рис. 24). При расчете для упругих постоянных приняты значения, дающие наилучшее совпадение с экспериментальными данными для метасиликата натрия ²⁵. Кроме того, для производных поляризуемости вдоль и поперек связей принято соотношение $\frac{\partial \alpha_{\parallel}}{\partial q} = \frac{1}{4} \frac{\partial \alpha_{\perp}}{\partial q}$, которое часто выполняется при колебаниях различных молекул.

Как видно из рис. 24, рассчитанные и наблюдаемые спектры во всех существенных особенностях совпадают друг с другом. Прежде всего отметим, что результаты расчета и сопоставление их с опытными данными не противоречат предположению о слоистой структуре стекла, имеющего состав бисиликата натрия ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$). С целью получения дополнительного доказательства правильности этого предположения авторы ⁷⁹ применили результаты теоретического расчета, содержащиеся в ⁵²⁻⁵⁵, к спектру бигерманата натрия ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{GeO}_2$). При этом имелась в виду весьма близкая аналогия в строении кристаллической двуокиси германия и α -кварца, благодаря чему силикатные и германиевые стекла можно рассматривать как образованные своего рода изотопными окислами. Рассчитанные на этом основании частоты спектра бигерманата натрия хорошо совпали с наблюдаемыми. Тем самым доказывается слоистая структура

бисиликата натрия, поскольку использованные в расчете уравнения для колебаний были выведены именно в предположении слоистого сочленения тетраэдров SiO_4 .

Заслуживает также внимания то обстоятельство, что, согласно расчету, в спектре плавленого кварца в отличие от спектра бисиликата, кото-

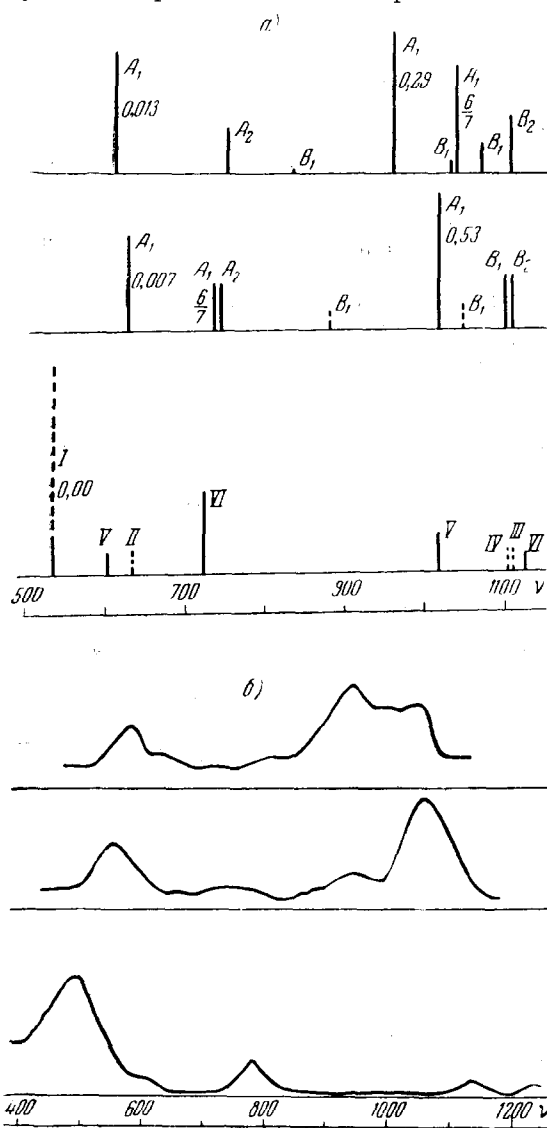


Рис. 24. Теоретические (а) и экспериментальные (б) спектры комбинационного рассеяния различных стекол (верхняя строка — для стекол состава метасиликата, средняя — для стекол состава бисиликата, нижняя — для плавленого кварца) ⁵²⁻⁵⁵.

возможность — сравнение спектров стеклообразного кремнезема и кристаллического кварца. Еще в работе Е. Ф. Гросса и М. Ф. Романовой, выполненной в 1928 г. ³⁴, констатируется большое сходство спектров обо-

рому приписывается слоистое строение, в области $\approx 1050-1200 \text{ см}^{-1}$ лежит малоинтенсивное деполаризованное колебание V. Следовательно, утверждение авторов ^{21, 23}, что рассматриваемые полосы в спектрах плавленого кварца и стекла не являются аналогами, полностью подтверждается расчетом.

Так же находят теоретическую интерпретацию и некоторые другие экспериментальные факты, наблюдаемые в ^{24, 25}, в частности, что полоса с частотой $\sim 1070 \text{ см}^{-1}$ в спектре метасиликата натрия деполаризована или по меньшей мере лишь частично поляризована, что полосы с частотами $\sim 525-600 \text{ см}^{-1}$ в спектрах всех стекол очень интенсивны и поляризованы и т. д. Лишь в некоторых малосущественных деталях теоретический анализ уточняет и исправляет выводы, сделанные авторами работ ^{21, 25}.

В связи с теоретическим анализом спектров силикатных стекол необходимо специально остановиться на проблеме строения простейшего из них — стеклообразного кремнезема (плавленого кварца). В экспериментальных работах неоднократно ставился вопрос: к чему по строению ближе всего стеклообразный кремнезем — к кристаллическому кварцу или кристобалиту? Так как спектр комбинационного рассеяния кристобалита пока неизвестен, то остается только одна

их тел. Значительно позже, в 1952 г., Е. Ф. Гросс и В. А. Колесова подтверждают эти результаты, отмечая, что «широкие полосы в спектре стеклообразного кварца расположены примерно в тех же местах, что и резкие отчетливые линии в спектре кристаллического кварца»⁸⁰. Другие авторы, приводя аналогичные данные, специально не подчеркивают сходства, предоставляя об этом судить самим читателям.

Таким образом, можно, казалось бы, сделать вывод о сходстве структурных решеток стеклообразного кремнезема и кристаллического кварца. Иными словами, можно допустить, что тетраэдры SiO_4 в стеклообразном кремнеземе образуют между собой в среднем угол 147° , характерный для кварца.

Однако годом позже (1953 г.) Е. Ф. Гросс и В. А. Колесова констатируют отсутствие сходства в спектрах, а следовательно, и в строении между кристаллическим и плавленым кварцем, приписывая последнему скорее строение кристобалита, не приводя при этом, правда, каких-либо новых спектроскопических данных⁴⁷. В качестве аргументов в пользу этого предположения авторы⁴⁷ приводят результаты исследования стеклообразного кремнезема рентгеноскопическим методом и методом дифракции нейтронов, измерения его плоскости, а также тот факт, что при его расстекловывании неизменно выпадают кристаллы кристобалита.

В связи с последним обстоятельством заметим следующее. Сам по себе факт выпадения тех или других кристаллов еще не может служить убедительным доказательством соответствующего строения исходного, незакристаллизованного тела. Чтобы уверенно судить о строении стекла, необходимо шаг за шагом проследить за его «тепловой жизнью», как это, например, делается в работах В. А. Флоринской и ее сотрудников⁵⁰. В этом пункте Е. Ф. Гросс также вступает в противоречие со своим собственным выступлением в дискуссии по стеклообразному состоянию, где он утверждал: «В самом деле, нельзя же строение закристаллизовавшегося стекла с выпавшими в нем кристаллами различных силикатных соединений рассматривать как некоторый аналог строения истинного однородного стекла. Ведь никому же не приходит в голову рассматривать жидкость с выпавшими в ней кристаллами как систему, подобную по строению истинной жидкости»⁸¹.

Нам кажется, что сама постановка вопроса о сопоставлении колебательных спектров плавленого кварца, кристаллического кварца и кристобалита в значительной степени лишена смысла. Действительно, при обычных температурах в плавленом кварце могут содержаться только α -модификации кристаллического кварца или кристобалита. Сходство же их настолько велико, что для них трудно ожидать больших спектроскопических различий. Напротив, β -модификации различаются существенно. Однако они устойчивы только при высоких температурах.

Тем не менее мы сочли целесообразным сопоставить между собой спектры комбинационного рассеяния стеклообразного кремнезема и кристаллического кварца, полученные в совершенно идентичных условиях. Эти спектры показаны на рис. 25. Чтобы судить о том, насколько они надежны, собраны из лучших работ данные по обоим спектрам.

Внимательное изучение приведенных в таблице V данных, принадлежащих различным авторам, позволяет заключить о достаточно хорошем их совпадении по основным линиям и полосам. С другой стороны, также видно близкое сходство спектров стеклообразного кремнезема и кристаллического кварца. Только наличие в спектре последнего тела нескольких слабых линий, сама достоверность которых может быть поставлена под сомнение, вряд ли может служить аргументом против такого заключения. Следовательно, экспериментальные данные о спектрах комбинационного

Таблица V

Сопоставление данных о частотах в спектрах кристаллического и плавленого кварца, полученных различными авторами

Кристаллический кварц (частоты в см ⁻¹)			Плавленый кварц (частоты в см ⁻¹)				
Гросс и Романова 34	Куюмце- лис 37	Бобович и Тулуб	Гросс и Романова 34	Куюм- целис 37	Криш- нан 94	Арран 49	Бобович и Тулуб*)
125	127	155 (с.)			30—120	95	
207	209	225 (с.)	215				
264	266		265				
	295				285		
320			325	230—450		275—500	
358	357	350 (сл.)	365		370		
405	398	415 (сл.)	445		430		
	410						
463	465	470 (о. с.)					
503			500	500	495	500	500 (о. с.)
526	530						
585	570—600						
633			625	607	635	595—612	595—600 (сл.)
					660		
694		700 (сл.)	665				
746	740		741				
800	803	800 (сл.)	790—830	780—840	775—805	795—826	800 (ср.)
944	860—950				810—845	860	
1021	1025				825—940	910	
	1063						
1075	1083	1085 (сл.)	1020—1070	1030—1090	1022—1098	1020—1100	1065 (сл.)
	1100						
1163	1162	1185 (сл.)					
1220	1235	1230 (сл.)	1180—1230	1160—1230	1140—1245	1150—1250	1200 (сл.)
	1400—1600						

*) Частоты измерены фотоэлектрическим методом в максимуме полос. В работе ²⁵ приводились литературные данные о частотах.

Условные обозначения: о. с.—очень сильная, с.—сильная, ср.—средняя, о. сл.—очень слабая, сл.—слабая.

рассеяния стеклообразного кремнезема и кристаллического кварца совместимы с предположением об аналогии их структурных решеток.

Результаты теоретического расчета хорошо подтверждают выводы экспериментального исследования. Согласно расчету спектр стеклообразного кремнезема характеризуется двумя достаточно интенсивными полосами: одной очень интенсивной и поляризованной на низкочастотной границе исследованной области и другой более слабой, деполяризованной в средней области. Остальные полосы должны быть слабыми и деполяризованными. Все это в действительности и наблюдается на опыте. Небольшое расхождение между вычисленными и наблюдаемыми значениями частот, лежащих в области 1180—1100 и 1150—1250 см⁻¹, объясняется тем, что в работе ²⁵, положенной в основу расчета, приведены неточные значения частот этих полос в максимуме. Использование точных экспериментальных величин (см. табл. V) приводит к хорошему совпадению результатов. Если бы стеклообразный кремнезем по своей структуре был ближе к кристобалиту, то, согласно расчету, в его спектре наблюдалась бы только одна интенсивная полоса.

Необходимо заметить, что в одной существенной детали опытные и теоретические данные все же не согласуются между собой. Как показано авторами ⁴⁹ и ²⁵, в области около 600 см^{-1} в спектре стеклообразного кремнезема наблюдается поляризованная полоса. Возможность экспериментальной ошибки исключена. Вместе с тем, согласно расчету, в этой области должна быть деполяризованная полоса. Поэтому можно допустить, что в стеклообразном кремнеземе имеются и другие структурные образования, хотя, судя по интенсивностям полос, значительно преобладают кварцеподобные образования.

В связи с обсуждением вопроса о строении стеклообразного кремнезема уместно привести некоторые результаты, полученные методом инфракрасных спектров. Достоинство этого метода, между прочим, заключается в сравнительной легкости исследования мелких кристаллов и порошкообразных тел. Именно в таком виде можно приготовить кристобалит и тридимит. Поэтому в последнее время удалось получить и сопоставить между собой спектры всех модификаций кварца.

Изучение инфракрасных спектров ведется обычно в поглощении или отражении. Простой физический смысл, однако, имеют только спектры поглощения. Из данных по отражению они, вообще говоря, могут быть получены пересчетом. Последний в силу некоторого произвола в исходных предположениях может привести в результаты систематические ошибки. Поэтому данные о спектрах поглощения и выводы о строении стеклообразного кремнезема, сделанные некоторыми авторами, которые использовали метод пересчета ⁷⁶, всегда могут быть поставлены под сомнение.

Гораздо целесообразнее сравнивать между собой спектры, полученные только в пропускании или только в отражении. Именно так и поступила В. А. Флоринская и ее сотрудники ^{72, 150, 83}. Согласно их данным, стеклообразный кремнезем по своей структуре скорее приближается к кристаллическому кварцу, чем к тридимиту и кристобалиту. Тем самым подкрепляются выводы, сделанные на основании исследования спектров комбинационного рассеяния некоторых из этих тел, а также результаты теоретического расчета.

В ы в о д ы. Можно утверждать, что теоретический расчет подтверждает точку зрения о структурной неоднородности щелочносиликатных стекол, высказанную в работах ^{21, 24, 25} на основании экспериментального исследования их спектров комбинационного рассеяния. Результаты расчета совместимы с предположением о слоистой структуре стекол, имеющих состав бисиликата. Это эквивалентно утверждению, что этим стеклам можно приписать химическую формулу. В соответствии с экспериментальными данными расчеты показывают, что стеклообразный кремнезем близок по

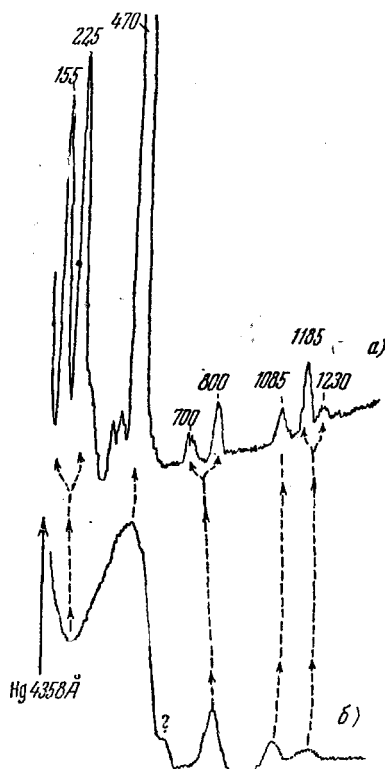


Рис. 25. Фотоэлектрические записи спектров: а) кристаллического и б) плавленного кварца. Последний образец вырезан перпендикулярно кристаллографической оси.

строению скорее к кристаллическому кварцу, чем к кристобалиту. Из самого характера расчетов вытекает возможность рассматривать различные структурные образования в стекле как кристаллиты в обычном их понимании.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Тамман, *Стеклообразное состояние*, ОНТИ, 1935.
2. П. П. Коббеко, *Аморфные вещества*, Изд. АН СССР, 1952.
3. М. В. Волькенштейн и О. Б. Птицын, *ДАН СССР* **103**, 795 (1955).
4. V. M. Goldschmidt, *Trans. Far. Soc.* **25**, 253 (1929).
5. K. H. Sun a. A. Silverman, *J. Amer. Cer. Soc.* **25**, 97 (1942).
6. A. G. Pincus, *Cer. Age* **39**, 38 (1942).
7. A. Dietzel, *Z. Elektrochem.* **29**, 537 (1941).
8. A. Dietzel, *Naturwiss.* **48**, 9 (1942).
9. Л. Паулинг, *Природа химической связи*, Госхимиздат, 1947.
10. G. Hägg, *J. Chem. Phys.* **3**, 42 (1935).
11. H. Cole, *J. Soc. Glass. Technol.* **31**, № 142, 114 (1947).
12. B. Neumann, u. H. Richter, *Z. Elektrochem.* **31**, 484 (1925).
13. A. Winter-Klein, *Verres et refractaires*, № 3, 147 (1955).
14. W. H. Zachariasen, *J. Amer. Chem. Soc.* **54**, 3841 (1932).
15. А. А. Лебедев, *Тр. ГОИ* **2**, в. 10, 1921; **3** (1924).
16. *Строение стекла*, Тр. Совещания по строению стекла, Изд. АН СССР, 1955.
17. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич и Б. П. Степанов, *Колебания молекул*, т. I и II, Гостехиздат, 1949.
18. Г. Герцберг, *Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул*, ИЛ, 1949.
19. К. Кольрауш, *Спектры комбинационного рассеяния*, ИЛ, 1952, стр. 32.
20. D. H. Rank a. A. E. Douglas, *JOSA* **38**, 966 (1948).
21. Я. С. Бобович, О. П. Гирин и Т. П. Тулуб, *ДАН СССР* **105**, 61 (1955).
22. Я. С. Бобович и В. М. Пивоваров, *УФН* **60**, 689 (1956).
23. Я. С. Бобович и Д. Б. Гуревич, *ЖЭТФ* **27**, 318 (1954).
24. Я. С. Бобович и Т. П. Тулуб, *ЖФХ* **30**, 1679 (1956).
25. Я. С. Бобович и Т. П. Тулуб, *Оптика и спектроскопия* **2**, 174 (1957).
26. Я. С. Бобович и Т. П. Тулуб, *Доклад на XI совещании по спектроскопии*. Изв. АН СССР (в печати).
27. Я. С. Бобович и Т. П. Тулуб, *Оптика и спектроскопия* (в печати).
28. Б. А. Киселев, *Оптика и спектроскопия*, **1**, 597 (1956).
29. Я. С. Бобович и Д. Б. Гуревич, *ДАН СССР* **85**, 521 (1952).
30. A. Hollaender u. J. W. Williams, *Phys. Rev.* **34**, 380 (1929); **38**, 1739 (1931).
31. C. V. Raman, *Ind. J. Phys.* **2**, 387 (1928).
32. C. V. Raman a. K. S. Krishnan, *Ind. J. Phys.* **2**, 398 (1928).
33. P. Pringsheim u. N. Rosen, *Z. Phys.* **50**, 741 (1928).
34. E. Gross u. M. Romanova, *Z. Phys.* **55**, 744 (1929).
35. S. Bhagavantam, *Ind. J. Phys.* **6**, 1 (1931).
36. Th. G. Kujumzelis, *Z. Phys.* **97**, 561 (1935).
37. Th. G. Kujumzelis, *Z. Phys.* **100**, 221 (1936).
38. R. Langenberg, *Ann. Phys.* **28**, 104 (1937).
39. R. Norris, *Proc. Ind. Acad. Sci.* **14A**, 178 (1941).
40. В. Л. Брэгг, *Строение силикатов*, ОНТИ, 1934.
41. C. Schäfer, F. Matossi u. K. Wirtz, *Z. Phys.* **89**, 210 (1934).
42. L. Prod'homme, *Compt. rend.* **233**, 303 (1951).
43. L. Prod'homme, *Verres et réfractaires*, № 6, 305 (1954).
44. М. Ф. Вукс и В. А. Иоффе, *Изв. АН СССР, ОН*, № 361 (1938); «Физ. хим. свойства тройной системы: окись натрия, окись свинца, кремнезем» (сборник), Изд. АН СССР, 1949, стр. 164.
45. *Строение стекла*, Тр. Совещания по строению стекла, Изд. АН СССР, 1955, стр. 327.
46. Е. Ф. Гросс и В. А. Колесова, *ЖФХ* **26**, 1673 (1952).
47. *Строение стекла*, Тр. Совещания по строению стекла, Изд. АН СССР, 1955, стр. 56.
48. B. E. Warren, A. D. Loring, *J. Amer. Cer. Soc.* **18**, 269 (1935).
49. M. Haggard, *Compt. rend.* **238**, 784 (1954).
50. *Строение стекла*, Тр. Совещания по строению стекла, Изд. АН СССР, 1955, стр. 70.
51. E. Eipeltauier u. G. Jangg, *Kolloid-Z.* **142**, 77 (1955).
52. Б. П. Степанов и А. М. Прима, *Оптика и спектроскопия* (в печати).
53. Б. П. Степанов и А. М. Прима, *Оптика и спектроскопия* (в печати).
54. А. М. Прима, *Труды Института физ. и мат.*, вып. **2**, стр. 124, Изд. АН БССР, Минск, 1957.

55. А. М. П р и м а, Доклад на XI совещании по спектроскопии, Изв. АН СССР (в печати).
 56. К. К о л ь р а у ш, Спектры комбинационного рассеяния, Изд. ин. лит., 1949, стр. 134.
 57. J. E. Stanworth, J. Soc. Glass Technol. **30**, 54 (1946).
 58. K. Fajans a. N. Krcidl, J. Amer. Cer. Soc. **31**, 105 (1948).
 59. J. E. Stanworth, J. Soc. Glass Technol. **32**, 154 (1948).
 60. С. М. Б р е х о в с к и х, Стекло и керамика, № 8, 1 (1957).
 61. R. Signer u. J. Weiler, Helv. Chim. Acta **16**, 115 (1932).
 62. J. Weiler, Z. Phys. **80**, 617 (1933).
 63. А. Н. Л а з а р е в, Физич. сборник, том I, вып. III, стр. 440, Изд. Львовск. ун-та, 1957, Доклад на X совещании по спектроскопии.
 64. W. Eulitz, Z. Kristallogr. **80**, 204 (1931).
 65. K. Jguchi, J. phys. et radium **16**, 401 (1955).
 66. А. Н. Л а з а р е в, Т. П. Т у л у б и Я. С. Б о б о в и ч, Оптика и спектроскопия **4**, 417 (1958).
 67. B. D. Saksena, Proc. Ind. Acad. Sci. **12A**, 93 (1940).
 68. J. Barriol, J. phys. et radium **7** (8), 209 (1946).
 69. F. Matossi, J. Chem. Phys. **17**, 679 (1949).
 70. Я. Н. Герловин, ДАН СССР **38**, 136 (1943).
 71. N. Brügel, Z. Phys. **128**, 255 (1950).
 72. В. А. Ф л о р и н с к а я и Р. С. П е ч е н к и н а, ДАН СССР **85**, 1265 (1952).
 73. В. А. Ф л о р и н с к а я и Р. С. П е ч е н к и н а, ДАН СССР **89**, 37 (1953).
 74. В. А. Ф л о р и н с к а я, ДАН СССР **89**, 261 (1953).
 75. В. А. Колесова, ЖЭТФ **26**, 124 (1954).
 76. I. Simon a. H. O. McMahon, J. Chem. Phys. **21**, 23 (1953).
 77. T. M. K. Nedungadi, Proc. Ind. Acad. Sci. **11A**, 86 (1940).
 78. Р. К. Н а г а у а н а с а м у, Proc. Ind. Acad. Sci. **28 A**, 415 (1948).
 79. Я. С. Б о б о в и ч и Т. П. Т у л у б, Оптика и спектроскопия (в печати).
 80. Е. Ф. Г р о с с и В. А. К о л е с о в а, статья в сборнике «Памяти С. И. Вавилова», Изд. АН СССР, 1952, стр. 231.
 81. Строение стекла, Тр. Совещания по строению стекла, Изд. АН СССР, 1955, стр. 334—335.
 82. R. S. Krishnan, Proc. Ind. Acad. Sci. **37A**, 377 (1958).
 83. В. А. Ф л о р и н с к а я и Н. А. С е в ч е н к о, ДАН СССР **109**, 1115 (1956).
-