
НИЗКОЧАСТОТНОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА И НАДСТРУКТУРНЫЕ ГРУППИРОВКИ В ЩЕЛОЧНОБОРАТНЫХ СТЕКЛАХ

© 2022 г. А. А. Осипов¹, *, Л. М. Осипова¹

¹Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,
Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия

*e-mail: armenakosipov32@gmail.com

Поступила в редакцию 25.01.22 г.

После доработки 24.06.22 г.

Принята к публикации 05.08.22 г.

В данной работе мы попытались установить структурную основу поведения корреляционной длины, l_c (параметр, характеризующий линейный размер структурных неоднородностей), как функции содержания оксида-модификатора в литиево- и натриевооборотных стеклах. При содержании модифицирующего оксида вплоть до ~30 мол. %, рассматриваемые стекла характеризуются значительным подобием строения в области ближнего порядка (распределением базовых структурных единиц) при существенном отличии их химического строения и, как следствие, строения в области среднего порядка. На основе данных термодинамического моделирования (распределения надструктурных группировок) и геометрического анализа структурных группировок в области среднего порядка, присутствующих в $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ стеклах, выполнен расчет среднего размера области упорядоченного расположения атомов, $\langle R \rangle$. Сопоставление корреляционной длины l_c и среднего размера $\langle R \rangle$ показало наличие простой линейной и универсальной взаимосвязи между этими двумя параметрами, характеризующими структурные особенности стекол на различных пространственных масштабах. Существование такой взаимосвязи означает, что изменение корреляционной длины тесно связано с особенностями распределения надструктурных группировок, а не с модификацией структуры стекол на уровне базовых структурных единиц.

Ключевые слова: щелочноборатные стекла, ближний порядок, средний порядок, бозонный пик, длина корреляции

DOI: 10.31857/S0132665122600327

ВВЕДЕНИЕ

Отличительной особенностью спектров комбинационного рассеяния света стеклообразных материалов является широкая, асимметричная, низкочастотная (с максимумом в области $10-100 \text{ см}^{-1}$) полоса, которая не наблюдается в спектрах кристаллических материалов. Известно, что эта полоса связана с рассеянием света первого порядка на колебательных возбуждениях, подчиняющихся статистике Бозе и, поэтому, она получила название “бозонного пика” (БП). Общепринято, что БП является проявлением в спектрах рассеяния света материалов с нарушенной трансляционной симметрией (отсутствует дальний порядок) избыточной (по отношению к дебаевской, которая описывает упорядоченные среды) плотности колебательных состояний (ПКС). Исходя из универсальности бозонного пика (его присутствия в низкочастотных спектрах неупорядоченных материалов с существенно различной природой химической

связи), к настоящему времени предложен целый ряд моделей для объяснения его происхождения [1–17]. Несмотря на различные физические основы, заложенные в этих моделях, большинство из них сходятся в том, что колебательные возбуждения, ответственные за избыточную ПКС в стеклообразных материалах и, как следствие, за появление в спектрах бозонного пика, могут быть приписаны существованию в материале некоторого характерного масштаба, на котором он не может больше рассматриваться как однородная среда. Линейный размер корреляции физических параметров материала на этом масштабе получил название длины или радиуса среднего порядка. Линейный размер структурных неоднородностей стекла на масштабах среднего порядка (корреляционная длина) может быть выражен через отношение скорости распространения звуковых волн в стекле к частоте максимума бозонного пика [6, 18–22]

$$l_c \approx S \frac{V_l}{c\omega_{\text{ВР}}^{\text{max}}}, \quad (1)$$

где V_l – скорость распространения поперечных звуковых волн, c – скорость света, $\omega_{\text{ВР}}^{\text{max}}$ – частота максимума бозонного пика, S – зависящий от модели коэффициент пропорциональности (~ 0.5 – 1). Величина корреляционной длины в неорганических стеклах, как правило, лежит в пределах 10–30 Å. Считается, что стекла с более плотной упаковкой атомов характеризуются меньшими значениями l_c , а для стекол с менее плотной упаковкой атомов, наоборот, типичны более высокие значения корреляционной длины [11, 23].

В бинарных щелочноборатных стеклах тип катиона существенно влияет на характер зависимости положения бозонного пика от содержания щелочного оксида. Это, в свою очередь, отражается и на поведении корреляционной длины как функции состава стекла. Например, в стеклах литиевоборатной системы, максимум бозонного пика значительно и практически линейно смещается в область высоких частот с увеличением содержания Li_2O [3, 24–27]. Ничего подобного не наблюдается в низкочастотных спектрах цезиевоборатных стекол. Здесь, увеличение концентрации Cs_2O очень слабо влияет на частоту бозонного пика [24, 25]. В то же время известно, что модификация локальной структуры (структуры в области ближнего порядка) стекол системы M_2O – B_2O_3 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) с содержанием M_2O менее 25–30 мол. % связана, главным образом, с преобразованием симметричных боратных треугольников BO_3 в тетраэдры $[\text{BO}_4]^-$ ($2\text{BO}_3 + \text{Na}_2\text{O} \Rightarrow 2[\text{BO}_4]^- \text{Na}^+$, O – мостиковый атом кислорода). Как результат, тип катиона не оказывает существенного влияния на концентрацию 4-координированных атомов бора, в частности и на распределение базовых структурных единиц, в целом, в щелочноборатных стеклах в обозначенном диапазоне составов [28–30]. Отсюда следует, что нет никаких оснований полагать, что модификация структуры щелочноборатных стекол в области ближнего порядка может служить структурной основой для объяснения зависимости корреляционной длины l_c от состава стекла.

Однако распределение базовых структурных единиц в щелочноборатных стеклах не отражает всей сложности их строения. Существенная часть базовых структурных единиц входит в состав так называемых надструктурных группировок со строго определенным расположением атомов [31, 32]. Иными словами, надструктурные группировки состоят из строго ориентированных относительно друг друга базовых структурных единиц и отсутствие в таких группировках внутренних степеней свободы в виде вариаций длин связей и торсионных углов, позволяет рассматривать их как структуры среднего порядка. Результаты термодинамического моделирования в рамках подхода, разработанного Шахматкиным и Ведищевой [33], предсказывают существенное влияние типа щелочного катиона на химическое строение щелочноборатных стекол, и, как

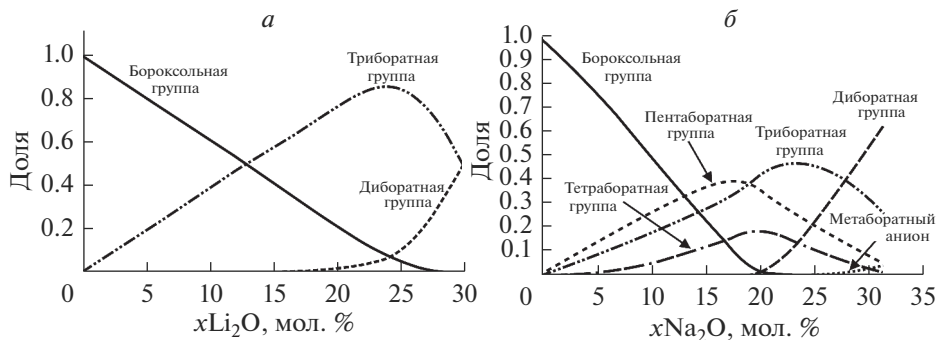


Рис. 1. Распределение структурных группировок среднего порядка в литиево- (а) и натриевоборатных (б) стеклах с содержанием оксида-модификатора до 30 мол. %.

следствие, на распределение надструктурных группировок [34, 35], даже в той области составов ($0 \leq x \leq 25-30$ мол. %, x — концентрация щелочного оксида), где распределение базовых структурных единиц практически не подвержено влиянию типа катиона. (Под химическим строением стекол подразумевается совокупность солеобразных продуктов взаимодействия оксидов, совпадающих по своей стехиометрии с кристаллическими соединениями, представленными на фазовой диаграмме рассматриваемой системы, и непрореагировавших оксидов [33, 35]).

Например, в стеклообразном V_2O_3 до 70–80% полностью полимеризованных планарных VO_3 единиц входят в состав $V_3O_3O_3$ бороксольных колец и бороксольная группа является единственной надструктурной группировкой, существующей в данном стекле [36, 37]. Добавление оксида лития приводит, главным образом, к преобразованию бороксольных колец в триборатные ($V_3O_3O_4^-$) группы, когда концентрация Li_2O в стекле не превышает 15 мол. % (см. рис. 1а). Начиная с этого состава в структуре, наряду с триборатными группами, начинают образовываться еще и диборатные группы, $V_4O_5O_4^{2-}$. Концентрация диборатных групп постепенно увеличивается с ростом содержания Li_2O и становится равной концентрации триборатных групп при $xLi_2O \approx 30$ мол. %. Таким образом, в стеклах литиевоборатной системы с содержанием оксида-модификатора до 30 мол. % возможно образование трех типов различных надструктурных группировок.

Как видно из рис. 1б, натриевоборатные стекла характеризуются более сложным распределением надструктурных группировок. В этой системе в том же диапазоне составов возможно образование шести различных структур в области среднего порядка: бороксольное кольцо ($V_3O_3O_3$), триборатное кольцо ($V_3O_3O_4^-$), пентаборатная группа ($V_5O_6O_4^-$), тетраборатная группа ($V_8O_{10}O_6^{2-}$), диборатная группа ($V_4O_5O_4^{2-}$) и метаборатное кольцо ($V_3O_3^{3-}$). Следует отметить, что тетраборатная группа обычно не рассматривается как самостоятельная надструктурная группировка, поскольку состоит из связанных между собой, посредством мостикового атома кислорода, пентаборатной и триборатной групп. По этой причине, тетраборатная группа не представлена в распределении надструктурных группировок в системе $Na_2O-V_2O_3$, опубликованном в работе [35]. С другой стороны, эта группа, так же, как и другие надструктурные группировки, состоит из строго ориентированных относительно друг друга базовых структурных единиц, а значит, также является структурным образованием в области среднего по-

рядка. Исходя из этого, тетраборатная группа была включена нами в рассмотрение (см. распределение, представленное на рис. 1б). Полученное распределение структур среднего порядка является модифицированной формой распределения, опубликованного в работе [35] в предположении, что концентрация тетраборатных группировок пропорциональна произведению концентраций триборатных колец и пентаборатных групп (коэффициент пропорциональности был принят равным единице). Как следует из этого распределения, в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ увеличение концентрации оксида-модификатора приводит, в первую очередь, к трансформации борокольных колец одновременно в три- и пентаборатные группы. Тетраборатные группы появляются в структуре в непренебрежимом количестве, когда содержание оксида натрия приближается к 5 мол. % и присутствуют в максимальном количестве в стекле состава $20\text{Na}_2\text{O}-80\text{B}_2\text{O}_3$. Начиная с этого же состава (приблизительно) в структуре натриево-боратных стекол образуются диборатные группы, а по мере приближения к 25 мол. % содержания Na_2O появляются, в небольшом количестве, кольцевые метаборатные анионы $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$.

Приведенные примеры позволяют предположить, что микроскопическая природа поведения корреляционной длины, как функции содержания модифицирующего оксида в стекле, может быть связана с изменениями концентрации различных надструктурных группировок в щелочноборатных стеклах. Очевидно, что если данное предположение верно, можно ожидать наличие простой линейной взаимосвязи между корреляционной длиной и средним размером, $\langle R \rangle$, области упорядоченного расположения атомов в пределах или вблизи надструктурных единиц, выраженным через концентрации надструктурных группировок, N_i , и их характеристический размер, R_i :

$$\langle R \rangle = \sum N_i(x) R_i. \quad (2)$$

Ранее, мы уже обращались к этому вопросу на примере стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ [38]. Анализ, проведенный в работе [38], действительно подтвердил существование линейной взаимосвязи между величинами l_c и $\langle R \rangle$ в случае натриевоборатных стекол. Однако, остается неясным, является ли такая линейная взаимосвязь характерной особенностью только стекол натриевоборатной системы или она имеет более общей характер и наблюдается и для других щелочноборатных стекол. Поэтому, в продолжение ранее проведенного исследования [38], в данной работе мы обратились к стеклам литиевоборатной системы и сопоставили полученные результаты с теми, которые были получены для стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы стекол систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ с содержанием оксида-модификатора, меняющимся от 0 до, приблизительно, 30 мол. %, были синтезированы из борной кислоты (H_3BO_3), как источника B_2O_3 , и карбоната лития Li_2CO_3 как источника оксида Li_2O . Все стекла были синтезированы методом закалки расплавов. Исходные реагенты, взятые в необходимом количестве, тщательно перемешивались и помещались в платиновый тигель. Масса шихты во всех случаях составляла 15 г. Платиновый тигель с шихтой помещался в электрическую печь, температура которой постепенно увеличивалась до $\sim 730-1000^\circ\text{C}$ (в зависимости от состава стекла). При заданной температуре образец выдерживался в течение двух часов, после чего температура повышалась до $1100-1150^\circ\text{C}$ и плавление продолжалось еще в течение одного часа. Затем, прозрачный и не содержащий газовых пузырей образец, переливался в предварительно подогретую стальную изложницу для получения образца в форме параллелепипеда размерами $7 \times 7 \times 10$ мм. После закалки расплава образцы стекол отжигались при температурах на $5-10^\circ\text{C}$ ниже температуры стеклования в течение 3 ч. Для каждого стекла изготавлива-

лось два образца, один из которых затем использовался для измерения спектров низкочастотного рассеяния света, а второй для измерения плотности стекла. Значения плотностей синтезированных стекол в последующем использовались для косвенного контроля их состава. Плотность стекол измерялась методом Архимеда (взвешиванием образца на воздухе и в иммерсионной жидкости) и рассчитывалась по формуле:

$$\rho = \frac{W_A}{W_A - W_B} \rho_B, \quad (3)$$

где W_A и W_B – вес образца на воздухе и в иммерсионной жидкости, ρ_B – плотность иммерсионной жидкости. В качестве иммерсионной жидкости использовался керосин, плотность которого контролировалась перед каждым измерением. Измерения проводились при комнатной температуре. Взвешивание выполнялось на электронных весах с точностью ± 0.0001 г.

Условные обозначения синтезированных стекол и их составы (по синтезу и скорректированные с учетом данных о плотности) представлены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Несколько примеров спектров низкочастотного рассеяния стекол литиевоборатной системы показано на рис. 2. Из рисунка видно, что с ростом содержания Li_2O значение волнового числа, соответствующего максимуму рассеянного сигнала, постепенно растет (максимум бозонного пика смещается в область высоких частот), а интенсивность, наоборот, уменьшается. Такая ситуация характерна и для соответствующих спектров натриевоборатных стекол (см., например, [38]). Собственно зависимость $\omega_{\text{ВР}}^{\text{max}}$ показана на рис. 3а, а на рис. 3б представлена плотность рассматриваемых стекол как функция содержания Li_2O . На обоих рисунках для сравнения приведены данные о соответствующих величинах, взятые из литературных источников. Хорошее соответствие результатов наших измерений с результатами измерений других авторов как для частоты бозонного пика, так и для плотности стекол указывает на то, что оценка состава стекол по их плотности проведена достаточно корректно.

Для расчета корреляционной длины в соответствии с выражением (1) помимо значения $\omega_{\text{ВР}}^{\text{max}}$ необходимо знать еще и скорость распространения поперечных звуковых волн в стекле заданного состава. Акустические и упругие свойства бинарных щелочноборатных стекол были детально изучены в работе [41]. Поэтому, необходимые для нашего набора стекол скорости распространения поперечных звуковых волн были определены методом кусочно-линейной аппроксимации данных, опубликованных в работе [41]. Полученные для каждого стекла значения показаны в табл. 1, а полученные в итоге величины l_c представлены на рис. 4. Здесь же для сравнения показаны данные и для натриевоборатных стекол. Видно, что в низкощелочных ($x \leq 10$ мол. %) стеклах корреляционная длина слабо зависит от типа модифицирующего катиона. При дальнейшем увеличении концентрации щелочного оксида корреляционная длина уменьшается быстрее в стеклах системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ и медленнее в натриевоборатных стеклах. Как результат разница $\Delta l_c = l_c^{\text{Na}} - l_c^{\text{Li}}$ между значениями корреляционной длины для литиево- и натриевоборатных стекол постепенно увеличивается. Величина Δl_c достигает максимального значения при содержании оксида-модификатора около 20 мол. %, а затем начинает уменьшаться.

Для расчета среднего размера области упорядоченного расположения атомов в соответствии с уравнением (2) необходимо определить характеристические размеры надструктурных группировок, присутствующих в стеклах обеих систем. (Концентрации надструктурных группировок известны из представленных на рис. 1а, б распре-

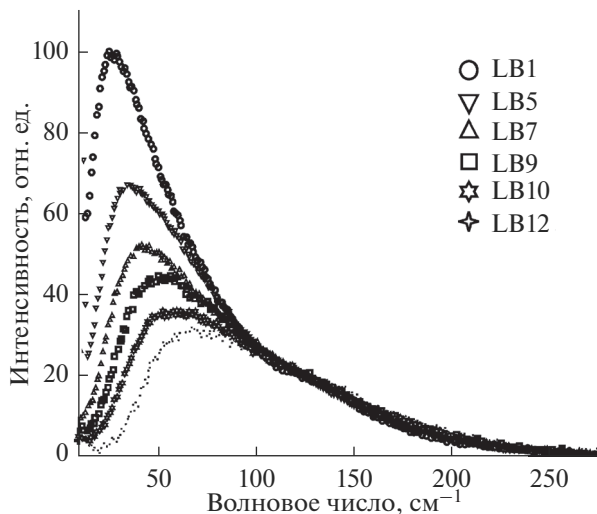


Рис. 2. Примеры спектров низкочастотного рассеяния света стекол системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$.

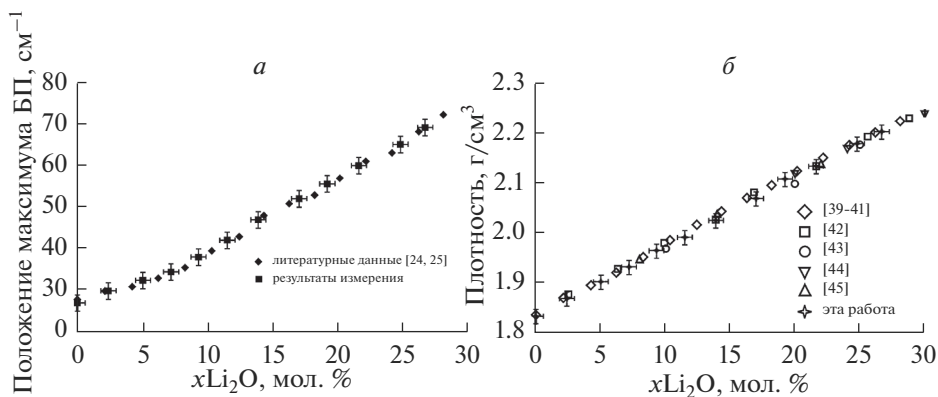


Рис. 3. Положение максимума бозонного пика (*a*) и плотность литиевобратных стекол (*b*) как функции состава стекла.

лений). Как видно из рис. 1, необходимо рассмотреть шесть различных надструктурных группировок: борксолевое кольцо, триборатное кольцо, ди-, пента- и тетраборатная группы и кольцевой метабораатный анион (см. рис. 5).

Как было показано в работах [8, 46], пространственное распределение борксолевых колец в стеклообразном B_2O_3 не является полностью случайным. Среднее расстояние между центрами двух ближайших борксолевых колец составляет около $7.5-8 \text{ \AA}$. С другой стороны, это расстояние можно интерпретировать как факт, что область упорядоченного расположения атомов в стекле B_2O_3 не ограничена размерами борксолевого кольца (при фиксированных значениях длины $\text{B}-\text{O}$ связи ($r = 1.365 \text{ \AA}$, [36]) и углах $\text{O}-\text{B}-\text{O}$, равных 120° [36], в треугольниках BO_3 , образующих борксолевое кольцо, диаметр этого кольца ($2R_1 = 4r$) получается равным, приблизительно, 5.5 \AA

Таблица 1. Содержание оксида-модификатора (x), частота максимума бозонного пика ($\omega_{\text{BP}}^{\text{max}}$) и скорость распространения поперечных звуковых волн (V_T) в литиевооборотных стеклах

Обозначение	$x\text{Li}_2\text{O}$, мол. % (синтез)	$x\text{Li}_2\text{O}$, мол. % (оценка)	$\omega_{\text{BP}}^{\text{max}}$, см^{-1}	V_T , м/с
LB1	0	0	27	1900
LB2	2.5	2.4	30	2083
LB3	5.0	5.0	33	2249
LB4	7.5	7.2	36	2404
LB5	10.0	9.3	39	2566
LB6	12.5	11.5	44	2724
LB7	15.0	13.9	49	2883
LB8	17.5	17.0	54	3074
LB9	20.0	19.2	59	3209
LB10	22.5	21.6	63	3349
LB11	25.0	24.8	69	3540
LB12	27.5	26.7	71	3640

(см. рис. 5)), а простирается за его пределы, вплоть до ближайших атомов бора, не входящих в состав борксолевой группы. Исходя из этого, характеристический размер области упорядоченного расположения атомов вблизи борксолевой группы, $R_{\text{бороxол}}$ был принят равным 7.5 \AA . (Значение $7.5 \text{ \AA} = 2R_2$ получается при величине внешнего В–О–В угла, равной 130° , что хорошо согласуется с результатами, опубликованными в работе [47]). Исходя из того, что в обеих системах корреляционная длина уменьшается при увеличении концентрации модифицирующего оксида (см. рис. 4), можно предположить, что характеристические размеры всех прочих структурных группировок в области среднего порядка не превышают их максимальный линейный размер.

Расположение атомов в триборатной группе однозначно описывается девятью независимыми параметрами [48, 49]: пятью длинами В–О связей ($\text{B}_2\text{--O}_2$, $\text{B}_2\text{--O}_5$, $\text{B}_3\text{--O}_5$, $\text{B}_2\text{--O}_3$ и $\text{B}_3\text{--O}_7$) и четырьмя углами ($\angle\text{O}_4\text{--B}_1\text{--O}_2$, $\angle\text{O}_4\text{--B}_3\text{--O}_5$, $\angle\text{O}_1\text{--B}_1\text{--O}_2$ и

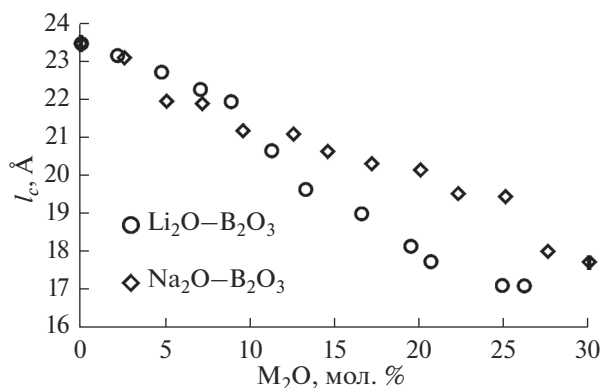


Рис. 4. Зависимости корреляционной длины l_c в литиево- и натриевооборотных стеклах от содержания оксида-модификатора.

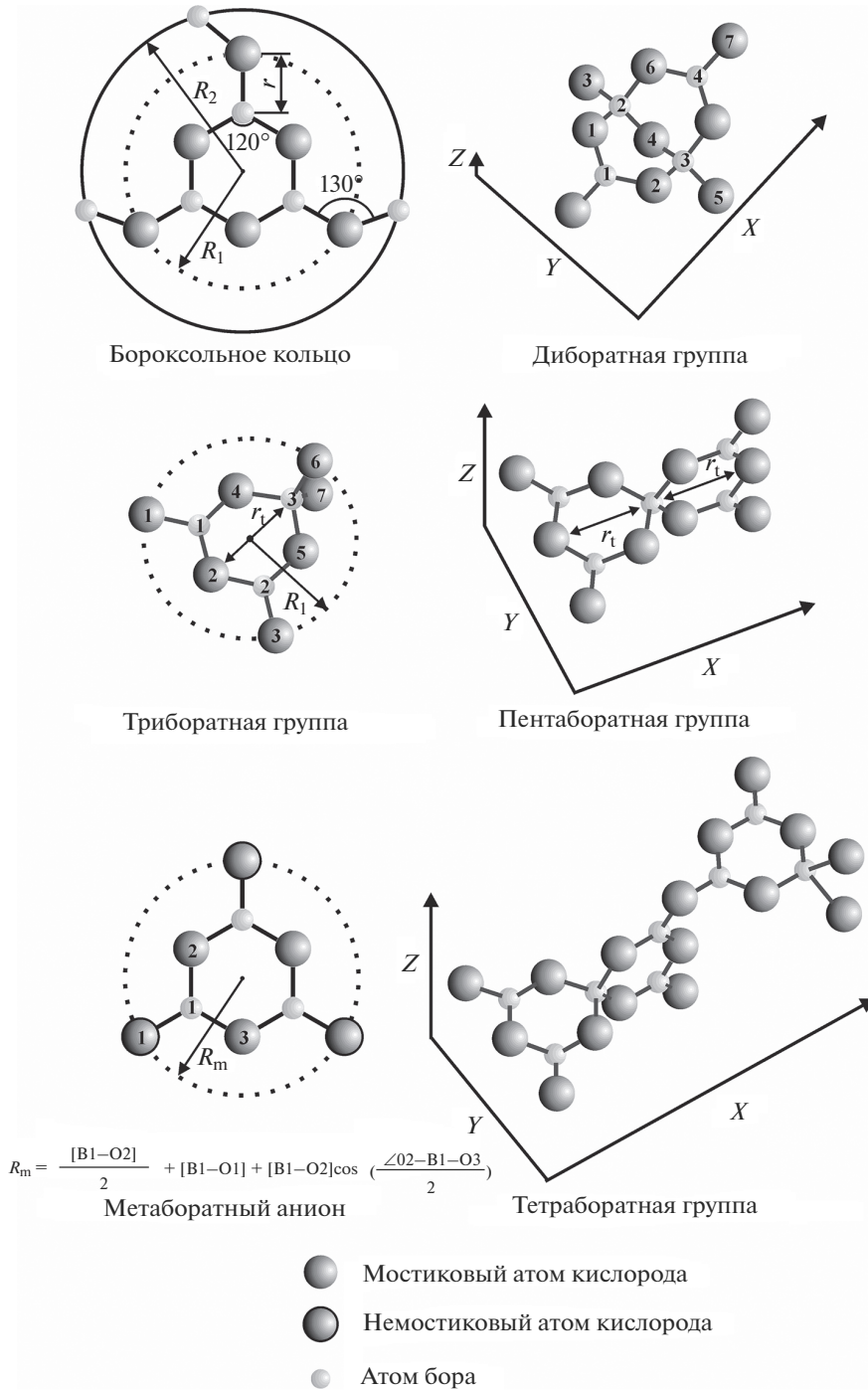


Рис. 5. Структурные группировки среднего порядка, образующиеся в рассматриваемых стеклах при содержании оксида-модификатора до 30 мол. %.

$\angle O6-B3-O7$, см. рис. 5). Значения указанных длин связей и углов слегка отличаются для триборатных колец, образующих структуру кристаллического $Li_2O \cdot 3B_2O_3$, и колец, входящих в состав кристаллического тетрабората натрия ($Na_2O \cdot B_2O_3$) [48]. Однако эти различия не столь велики и, поэтому, для определения характеристического размера $B_3O_3O_4^-$ группы были использованы усредненные величины длин связей и углов: $B2-O2 = 1.394 \text{ \AA}$, $B2-O5 = 1.347 \text{ \AA}$, $B3-O5 = 1.482 \text{ \AA}$, $B2-O3 = 1.370 \text{ \AA}$, $B3-O7 = 1.466 \text{ \AA}$, $\angle O4-B1-O2 = 121.45^\circ$, $\angle O4-B3-O5 = 111.2^\circ$, $\angle O1-B1-O2 = 114.9^\circ$ и $\angle O6-B3-O7 = 110.7^\circ$. Проведенные расчеты показали, что характеристический размер триборатной группы может быть принят, в первом приближении, равным диаметру окружности, описанной вокруг бороксольного кольца, т.е., $R_{tri} = 2R_1 \sim 5.5 \text{ \AA}$.

Циклический метаборатный анион $B_3O_6^{3-}$ состоит из трех асимметричных тригональных BO_2O^- единиц у которых длина $B-O$ связи ($B1-O2$ или $B1-O3$ на рис. 5) несколько превышает длину $B-O^-$ связи ($B1-O1$, O^- — немостиковый атом кислорода), 1.400 и 1.324 \AA соответственно, а угол $O-B-O$ ($\angle O2-B1-O3$) равен 115.88° [49]. Используя указанные значения угла $O-B-O$ и расстояний $B-O$ и $B-O^-$ нетрудно получить, что диаметр окружности, описанной вокруг циклического метаборатного аниона (линейный характеристический размер этой группы) равен $R_{meta} = 2R_m \sim 5.53 \text{ \AA}$.

Из рис. 5 видно, что в ориентации, представленной на этом рисунке, оставшиеся три некольцевые группировки имеют максимальный линейный размер вдоль оси X. Так же, как и в случае триборатного кольца, расположение атомов в диборатной $B_4O_5O_4^{2-}$ группе, состоящей из двух тригональных и двух тетрагональных боратных единиц, полностью описывается девятью независимыми параметрами: пятью длинами $B-O$ связей и четырьмя углами [47, 48]. Согласно нумерации атомов в диборатной группе, принятой на рис. 5, такими параметрами являются длины связей $B4-O6$, $B2-O6$, $B2-O4$, $B4-O7$ и $B2-O3$, и величины углов $\angle O1-B1-O2$, $\angle O1-B2-O6$, $\angle O4-B3-O5$ и $\angle B2-O4-B3$. Значения этих параметров слегка отличаются для диборатных групп, образующих структуру кристаллического $Li_2O \cdot 2B_2O_3$ и для тех, которые входят в состав упорядоченной решетки и $\alpha-Na_2O \cdot 3B_2O_3$ [48]. В данной работе мы пренебрегли этими различиями и воспользовались усредненными значениями структурных параметров для определения характеристического размера диборатной группы: $B4-O6 = 1.362 \text{ \AA}$, $B2-O6 = 1.499 \text{ \AA}$, $B2-O4 = 1.452 \text{ \AA}$, $B2-O7 = 1.369 \text{ \AA}$, $B2-O3 = 1.462 \text{ \AA}$, $\angle O1-B1-O2 = 121.85^\circ$, $\angle O1-B2-O6 = 108.0^\circ$, $\angle O4-B3-O5 = 115.4^\circ$ и $\angle B2-O4-B3 = 108.6^\circ$. На основании этих значений было найдено, что характеристический размер (длина вдоль оси X) диборатной группы, R_{di} , составляет около 5.7 \AA .

Для определения максимального линейного размера пентаборатной $B_5O_6O_4^-$ группы удобно рассматривать ее как состоящую из двух триборатных колец с общим тетраэдром BO_4 . В таком случае ее размер вдоль оси X равен удвоенному расстоянию r_t , которое легко рассчитывается через структурные параметры триборатной группы. Поскольку в стеклах системы $Li_2O-B_2O_3$ $B_5O_6O_4^-$ группы не образуются (см. рис. 1), более точная оценка характеристического размера этой группы может быть получена с использованием структурных параметров триборатного кольца, определенных на основании анализа структуры кристаллического $Na_2O \cdot 4B_2O_3$. При нумерации атомов в триборатной группе, указанной на рис. 5, получаем

$$r_t = [B2-O3] \cos\left(\frac{\angle O1-B1-O2}{2}\right) + [B2-O5] + [B3-O5] \cos\left(\frac{\angle O4-B3-O5}{2}\right) \approx 2.94 \text{ \AA}, \quad (3)$$

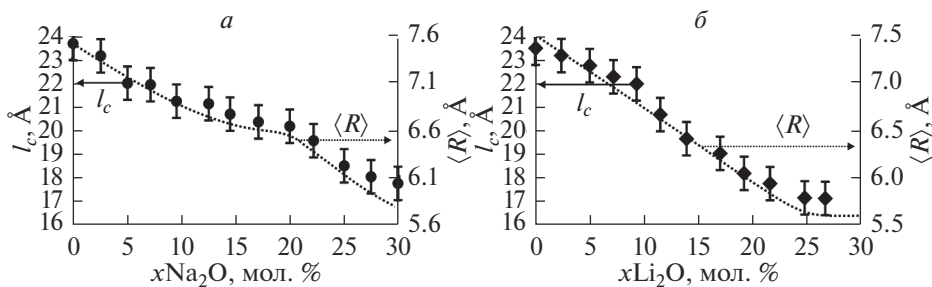


Рис. 6. Зависимости $l_c(x)$ и $\langle R \rangle(x)$ от содержания щелочного оксида в литиево- и натриевоборатных стеклах.

где $B2-O3 = 1.373 \text{ \AA}$, $B2-O5 = 1.340 \text{ \AA}$, $B3-O5 = 1.490 \text{ \AA}$, $\angle O1-B1-O2 = 114.9^\circ$ и $\angle O4-B3-O5 = 109.5^\circ$ [48]. Таким образом, характеристический размер пентаборатной группы, $R_{\text{penta}} = 2r$, был принят равным 5.88 \AA .

Структура высокотемпературной полиморфной модификации $Na_2O \cdot 4B_2O_3$ была детально изучена в работе [50]. Было установлено, что это соединение состоит из $B_8O_{10}O_6^{2-}$ тетраборатных групп, в которых средняя длина $B-O$ связи в тригональных боратных единицах равна 1.367 \AA , а длина аналогичной связи в боратных тетраэдрах составляет 1.473 \AA . Средние значения внутренних углов в BO_3 и $[BO_4]^-$ единицах равны 119.97° и 109.44° соответственно. При таких значениях длин связей и углов в базовых структурных единицах, образующих тетраборатную группу, ее линейный размер вдоль оси X , R_{tetra} , составляет около 10 \AA .

Таким образом, следующий набор характеристических размеров структурных группировок в области среднего порядка, которые присутствуют в структуре литиево- и натриевоборатных стекол с содержанием оксида-модификатора до 30 мол. %, был использован для расчета среднего размера ($\langle R \rangle$) области упорядоченного расположения атомов как функции состава стекла: $R_{\text{boroxol}} = 7.5 \text{ \AA}$, $R_{\text{tri}} = 5.5 \text{ \AA}$, $R_{\text{tetra}} = 10 \text{ \AA}$, $R_{\text{penta}} = 5.88 \text{ \AA}$, $R_{\text{di}} = 5.7 \text{ \AA}$ и $R_{\text{meta}} = 5.53 \text{ \AA}$. Полученные результаты представлены на рис. 6. Там же для сравнения показаны зависимости корреляционной длины от содержания M_2O ($M = Li, Na$) в рассматриваемых стеклах. Из рисунка видно, что поведение величины среднего размера области упорядоченного расположения атомов как функции содержания щелочного оксида явно зависит от типа щелочного катиона. В стеклах литиевоборатной системы значение $\langle R \rangle$ почти линейно убывает при увеличении концентрации Li_2O вплоть до, приблизительно, 20–25 мол. % и практически не меняется, когда концентрация оксида лития превышает 25 мол. %. В стеклах системы $Na_2O-B_2O_3$, значение $\langle R \rangle$ достаточно быстро уменьшается при добавлении Na_2O в количестве до 10–12.5 мол. %, затем следует участок (15–20 мол. %), где средний размер области упорядоченного расположения атомов существенно медленнее убывает с ростом содержания модифицирующего оксида, после чего вновь наблюдается достаточно быстрое, систематическое уменьшение величины $\langle R \rangle$. Кроме того, следует отметить, что в пределах каждой из рассматриваемых стеклообразующих систем, параметры l_c и $\langle R \rangle$ меняются аналогичным образом при изменении состава стекла. Синхронное изменение зависимостей $l_c(x)$ и $\langle R \rangle(x)$ можно рассматривать как свидетельство наличия линейной взаимосвязи между этими параметрами.

Прямое сопоставление среднего размера области упорядоченного расположения атомов и корреляционной длины представлено на рис. 7. Как видно из этого рисунка,

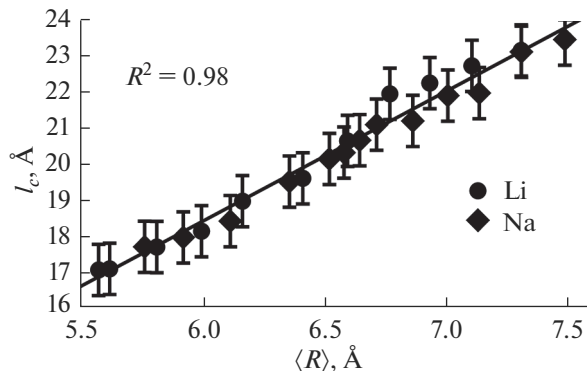


Рис. 7. Взаимосвязь между корреляционной длиной, l_c , и средним размером области упорядоченного расположения атомов, $\langle R \rangle$, в литиево- и натриевооборотных стеклах.

между параметрами l_c и $\langle R \rangle$ действительно наблюдается линейная взаимосвязь и, более того, эта взаимосвязь является универсальной для стекол обеих рассматриваемых бинарных щелочнооборотных систем. Наличие такой взаимосвязи и ее универсальный характер (данные для литиево- и натриевооборотных стекол описываются с достаточно высокой степенью точности одной линейной зависимостью) позволяют предположить, что l_c и $\langle R \rangle$ не являются абсолютно независимыми параметрами, хотя и описывают структурные особенности стекол на разных пространственных масштабах. Иными словами, модификация строения щелочнооборотных стекол в области среднего порядка (распределение надструктурных группировок), по всей видимости, составляет структурную основу поведения корреляционной длины как функции состава стекла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе данных низкочастотного рассеяния света литиевооборотных стекол изучены закономерности изменения корреляционной длины l_c как функции состава стекла. Для объяснения особенностей поведения величины l_c в зависимости от содержания оксида лития, выполнен расчет среднего размера надструктурных группировок, образующихся в стекле заданного состава с использованием результатов термодинамического моделирования и данных о строении кристаллических боратов. Обнаружено, что как и в случае натриевооборотных стекол, в литиевооборотных стеклах величины l_c и $\langle R \rangle$ меняются аналогичным образом при изменении концентрации оксида-модификатора. Для обеих систем наблюдается линейная взаимосвязь между корреляционной длиной и средним размером области упорядоченного расположения атомов и, более того, такая взаимосвязь носит универсальный характер. Универсальность взаимосвязи двух различных параметров, характеризующих строение стекол на масштабах среднего порядка, позволяет предположить, что они не являются полностью независимыми и, по крайней мере, в рассмотренных стеклах, поведение корреляционной длины, как функции состава стекла, не зависит от модификации их структуры на масштабах ближнего порядка (распределение базовых структурных единиц), но тесно связано с распределением надструктурных группировок, характерным для стекол определенной системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schirmacher W., Schmid B., Tomaras C., Viliani G., Baldi G., Ruocco G., Scopig N.T. Vibrational excitations in systems with correlated disorder // Phys. Stat. Sol. C. 2008. V. 5. № 3. P. 862–866.
2. Buchenau U., Galperin Y.M., Gurevich V.L., Parshin D.A., Ramos M.A., Schober H.R. Interaction of soft modes and sound waves in glasses // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. № 5. P. 2798–2808.
3. Gurevich V.L., Parshin D.A., Schober Y.R. Anharmonicity, vibrational instability, and the Boson Peak in glasses // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 094203-1–0.94203-10.
4. Flores-Ruiz H.M., Naumis G.G. The transverse nature of the Boson peak: A rigidity theory approach // Physica B. 2013. V. 418. P. 26–31.
5. Derlet P.M., Maab R., Loffler J.F. The Boson peak of model glass systems and its relation to atomic structure // Eur. Phys. J. B. 2012. V. 85. P. 148-1–148-20.
6. Schroeder J., Wu W., Apkarian J.L., Lee M., Hwa L.-G., Moynihan C.T. Raman scattering and Boson peaks in glasses: temperature and pressure effects // J. Non-Cryst. Solids. 2004. V. 349. P. 88–97.
7. Денисов Ю.В., Zubovich A.A. Бозонный пик и структура среднего порядка в щелочно-боратных стеклах // Физ. и хим. стекла. 2003. Т. 29. № 4. С. 482–492. [Denisov Yu.V., Zubovich A.A. Boson peak and medium-range order structure of alkali borate glasses // Glass Phys. Chem. 2003. V. 29. № 4. P. 345–352].
8. Baranov A.V., Perova T.S., Petrov V.I., Vij J.K., Nielsen O.F. Nature of the boson peak in Raman spectra of sodium borate glass systems: influence of structural and chemical fluctuations and intermolecular interactions // J. Raman Spectrosc. 2000. V. 31. P. 819–825.
9. Montagna M., Viliani G., Duval E. Models of low-wavenumber Raman scattering from glasses // J. Raman Spectrosc. 1996. V. 27. P. 707–713.
10. Duval E., Boukenter A., Achibat T. Vibrational dynamics and the structure of glasses // J. Phys.: Condens. Matter. 1990. V. 2. P. 10227–10234.
11. Elliott S.R. A unified model for the low-energy vibrational behavior of amorphous solids // Europhys. Lett. 1992. V. 19. № 3. P. 201–206.
12. Бондарев В.Н., Зеленин С.В. Релаксирующие локальные моды и теория низкочастотного рамановского рассеяния света стеклами // Физика твердого тела. 2003. Т. 45. № 5. С. 790–796. [Bondarev V.N., Zelenin S.V. Relaxing local modes and the theory of low-frequency Raman scattering in glasses // Phys. Solid State. 2003. V. 45. № 5. P. 830–837].
13. D'Angelo G., Carini G., Crupi C., Coza M., Tripodo G., Vasi C. Boson peak in alkaline borate glasses: Raman spectroscopy, neutron scattering, and specific-heat measurements // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 014206-1–014206-9.
14. Uchino T., Lin H., Kozuka H., Yoko. T. The microscopic basis of the low-frequency excitations in B₂O₃ glass // ICR Annual Report. 1996. V. 3. P. 22–23.
15. Малиновский В.К. Неупорядоченные твердые тела: универсальные закономерности в структуре, динамике и явлениях переноса // Физика твердого тела. 1999. Т. 41. № 5. С. 805–808. [Malinovskii V.K. Disordered solids: universal behavior of structure, dynamics, and transport phenomena // Phys. Solid State. 1999. V. 41. № 5. P. 725–728].
16. Pang T. Local vibrational states of glasses // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. № 5. P. 2490–2492.
17. Leonforte F., Boissiere R., Tanguy A., Wittmer J.P., Barrat J.-L. Continuum limit of amorphous elastic bodies. III. Three-dimensional systems // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 224206-1–224206-11.
18. Duval E., Mermet A., Saviot L. Boson peak and hybridization of acoustic modes with vibrations of nanometric heterogeneities in glasses // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 024201-1–024201-9.
19. Малиновский В.К., Новиков В.Н., Соколов А.П. О наноструктуре неупорядоченных тел // Успехи физических наук. 1993. Т. 63. № 5. С. 119–124. [Malinovskii V.K., Novikov V.N., Sokolov A.P. Nanometer-scale structure of disordered bodies // Physics-Uspokhi. V. 36. N. 5. P. 440–444].
20. Hong L., Novikov V.N., Sokolov A.P. Is there a connection between fragility of glass forming systems and dynamic heterogeneity/cooperativity? // J. Non-Cryst. Solids. 2011. V. 357. P. 351–356.
21. Kojima S., Novikov V.N., Kofu M., Yamamuro O. Neutron scattering studies of static and dynamic correlation lengths in alkali metal borate glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2019. V. 518. P. 18–23.
22. Рыжов В.А., Берштейн В.А. Низкочастотные либрационные колебания, “бозонный пик” и межцепные взаимодействия в стеклообразном полимере // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. № 10. С. 1901–1905. [Ryzhov V.A., Bershtein V.A. Low-frequency librational vibrations, boson peak, and interchain interactions in a vitreous polymer // Phys. Solid State. 2008. V. 50. № 10. P. 1985–1990].
23. Ando M.F., Fuhrmann S., Pan Z., Rodrigues B.P., Mori T., Ebbinghaus S.G., Wondraczek K., Kitani S., Wondraczek L. Boson peak and structural heterogeneity in ternary SiO₂–Al₂O₃–B₂O₃ glasses // J. Amer. Ceram. Soc. 2021. V. 104. № 10. P. 4991–5000.
24. Kojima S., Kodama M. Boson peak of lithium and cesium borate glass studied by Raman scattering // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2011. V. 18. P. 112004-1–112004-4.
25. Kojima S., Kodama M. Boson peak in modified borate glasses // Physica B. 1999. V. 263–264. P. 336–338.

26. *Kojima S., Matsuda Y., Kodama M., Kawaji H., Atake T.* Boson peaks and excess heat capacity of lithium borate glasses // *Chin. J. Phys.* 2011. V. 49. № 1. P. 414–419.
27. *Kojima S., Novikov V.N., Kodama M.* Fast relaxation, boson peak, and anharmonicity in $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 113. № 15. P. 6344–6350.
28. *Michaelis V.K., Aguiar P.M., Kroeker S.* Probing alkali coordination environments in alkali borate glasses by multinuclear magnetic resonance // *J. Non-Cryst. Solids.* 2007. V. 353. P. 2582–2590.
29. *Clarida W.J., Berryman J.R., Affatigato M., Feller S.A., Kroeker S.C., Ash J., Zwanziger J.W., Meyer B., Borsa F., Martin S.W.* Dependence of N4 upon alkali modifier in binary borate glasses // *Phys. Chem. Glasses.* 2003. V. 44. № 3. P. 215–217.
30. *Berryman J.R., Feller S.A., Affatigato M., Kodama M., Meyer B.M., Martin S.W., Borsa F., Kroeker S.* Thermal, acoustic, and nuclear magnetic resonance studies of cesium borate glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 2001. V. 293–295. P. 483–489.
31. *Wright A.C.* My borate life: an enigmatic journey // *Int. J. Appl. Glass Sci.* 2015. V. 6. № 1. P. 45–63.
32. *Wright A.C.* Borate structures: crystalline and vitreous // *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B.* 2010. V. 51. № 1. P. 1–39.
33. *Шахматкин Б.А., Ведищева Н.М.* Термодинамический подход к моделированию физических свойств оксидных стекол // *Физ. и хим. стекла.* 1998. Т. 24. № 3. С. 333–344. [*Shakhmatkin B.A., Vedischeva N.M.* A thermodynamic approach to the modeling of physical properties of oxide glasses // *Glass Phys. Chem.* 1998. V. 24. № 3. P. 229–236].
34. *Wright A.C., Dalba G., Rocca F., Vedischeva N.M.* Borate versus silicate glasses: why are they so different? // *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B.* 2010. V. 51. № 5. P. 233–265.
35. *Vedischeva N.M., Wright A.C.* Chemical structure of oxide glasses: a concept for establishing structure-property relationship. In *Glass selected properties and crystallization* (*J.W.P. Schmelzer*, ed.), De Gruyter, Berlin, 2014. P. 269–299.
36. *Рэйт А., Синклер Р., Гримли Д., Хьюлме Р., Ведищева Н.М., Шахматкин Б.А., Хэннон А., Феллер С., Мейер Б., Ройль М., Вилкерсон Д.* Боратные стекла, надструктурные группы и теория беспорядочной сетки // *Физ. и хим. стекла.* 1996. Т. 22. № 4. С. 364–383. [*Wright A.C., Sinclair R.N., Grimley D.I., Hulme R.A., Vedischeva N.M., Shakhmatkin B.A., Hannon A., Feller S.A., Meyer B.M.* Borate glasses, superstructural units and the random network theory // *Glass Phys. Chem.* 1996. V. 22. № 4. P. 268–278].
37. *Hannon A.C., Grimley D.I., Hulme R.A., Wright A.C., Sinclair R.N.* Boroxol groups in vitreous boron oxide: new evidence from neutron diffraction and inelastic neutron scattering studies // *J. Non-Cryst. Solids.* 1994. V. 177. P. 299–316.
38. *Osipov A.A., Osipova L.M.* Boson peak and superstructural groups in $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses // *Adv. Cond. Mat. Phys.* 2018. Article ID 6746023.
39. *Kodama M., Kojima S.* Anharmonicity and fragility in lithium borate glasses // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2002. V. 69. P. 961–970.
40. *Kodama M., Feller S., Affatigato M.* Thermal and mechanical properties of lithium borate glasses in relation to the glass structure // *J. Therm. Anal. Calorim.* 1999. V. 57. P. 787–796.
41. *Kodama M., Kojima S.* Velocity of sound in and elastic properties of alkali metal borate glasses // *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B.* 2014. V. 55. № 1. P. 1–12.
42. *Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П.* Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Т. 4. Ч. 1. Ленинград: “Наука”. 1980. 462 с.
43. *Cormier L., Calas G., Beuneu B.* Quantification of boron coordination changes between lithium borate glasses and melts by neutron diffraction // *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B.* 2009. V. 50. № 3. P. 195–200.
44. *Doweidar H., El-Damrawi G.M., Moustafa Y.M., Ramadan R.M.* Density of mixed alkali borate glasses: A structural analysis // *Physica B.* 2005. V. 362. P. 123–132.
45. *Matsuda Y., Kawaji H., Atake T., Yamamura Y., Yasuzuka S., Saito K., Kojima S.* Non-Debye heat capacity and boson peak of binary lithium borate glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 2011. V. 357. P. 534–537.
46. *Lorosch J., Couzi M., Pelous J., Vacher R., Lévassieur A.* Brillouin and Raman scattering study of borate glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 1984. V. 69. P. 1–25.
47. *Mozzi R.L., Warren B.E.* The structure of vitreous boron oxide // *J. Appl. Cryst.* 1970. V. 3. P. 251–257.
48. *Wright A.C., Shaw J.L., Sinclair R.N., Vedischeva N.M., Shakhmatkin B.A., Scales C.R.* The use of crystallographic data in interpreting the correlation function for complex glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 2004. V. 345–346. P. 24–33.
49. *Wright A.C., Sinclair R.N., Stone C.E., Shaw J.L., Feller S.A., Kiczanski T.J., Williams R.B., Berger H.A., Fischer H.E., Vedischeva N.M.* A neutron diffraction study of $2\text{M}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs} \text{ \& \ Ag}$) and $2\text{MO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}$) glasses // *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B.* 2012. V. 53. № 5. P. 191–204.
50. *Hyman A., Perloff A., Mauer F. Block S.* The crystal structure of sodium tetraborate // *Acta. Cryst.* 1967. V. 22. P. 815–821.