

На правах рукописи



Королева Ольга Николаевна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ
СИЛИКАТНЫХ И ГЕРМАНАТНЫХ РАСПЛАВОВ
С УЧЕТОМ ДАННЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА**

1.4.4 Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Миасс – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Южно-Уральском федеральном научном центре минералогии и геоэкологии Уральского отделения Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

Еремин Николай Николаевич, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», и.о. декана геологического факультета, заведующий кафедрой кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета.

Корсаков Андрей Викторович, доктор геолого-минералогических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, главный научный сотрудник лаборатории теоретических и экспериментальных исследований высокобарического минералообразования.

Слободов Александр Арсеньевич, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», профессор кафедры физической химии.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт земной коры Сибирского отделения Российской академии наук.

Защита состоится «25» января 2023 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.2.306.04 при Иркутском государственном университете по адресу: 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126, химический факультет ИГУ, ауд. 430.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Иркутского государственного университета: www.isu.ru

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с подписью составителя, заверенные печатью организации, просим направлять на имя секретаря диссертационного совета по адресу: 664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, д. 1, ИГУ, химический факультет.

Автореферат разослан « » ноября 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.306.04, к.х.н., доцент

А.А. Курохтина

Общая характеристика работы

Актуальность и степень разработанности обусловлены интересом к исследованию германатных систем в связи с тем, что с одной стороны германийсодержащие материалы обладают уникальными свойствами и широко применяются в материаловедении; с другой стороны, происходящие в германатных стеклах и расплавах структурные изменения при нормальных условиях аналогичны перестройкам в силикатных расплавах в мантийных условиях. Силикатные стекла и расплавы являются наиболее часто изучаемыми оксидными системами и считаются классическими, поскольку состоят из тетраэдров SiO_4 , образующих трехмерную сеть. Их структура сопоставима со структурой германатной стеклообразующей системы, однако, известно, что атомы германия могут изменять свое координационное число от 4 до 6 при добавлении катионов-модификаторов в систему при атмосферном давлении [1, 2]. При этом, наблюдаются экстремумы на кривых зависимости физических свойств от состава бинарных щелочно-германатных стекол [3]. На данный момент не существует единой теории, объясняющей «германатную аномалию», однако очевидна ее связь со структурными изменениями, происходящими в германиево-кислородной сети.

Результаты экспериментальных исследований германатных стекол и расплавов зачастую интерпретируются по-разному в зависимости от применяемых методик, в связи с чем, появились противоречивые мнения о способах внедрения катионов-модификаторов в германиево-кислородную сетку и механизмах протекающих реакций. Кроме того, поскольку экспериментальные возможности ограничены температурными и композиционными пределами, то для исследования расплавов актуальным является использование методов моделирования структуры и процессов, происходящих в них.

Существует несколько теоретических подходов к моделированию стеклообразующих расплавов и стекол, в том числе псевдокристаллические и квазихимические, полимерные, термодинамические, компьютерные и другие модели [4]. Один из этапов процедуры, а именно корректировка модели, заключающаяся в сопоставлении рассчитанных данных с экспериментальными, эффективно проводится при использовании физико-химического моделирования. Наиболее перспективным направлением для описания равновесий в сложных системах является метод минимизации свободной энергии Гиббса.

В виду малой изученности германатных систем, целесообразным является физико-химическое моделирование хорошо исследованных силикатных расплавов с последующим применением разработанного подхода к системе-аналогу. Однако, даже для щелочно-силикатных систем не существует единой согласованной базы данных, которая бы позволила создать корректную физико-химическую модель. Поэтому оценка термодинамических свойств входящих компонентов и их поправка с учетом экспериментальных результатов, позволяют устранить пробелы в этой области. Прямые исследования оксидных расплавов методом спектроскопии комбинационного рассеяния, позволяющие получить информацию о количественных характеристиках структурных единиц, могут быть использованы для необходимой корректировки. Разработанный автором метод позволяет создать физико-химические модели германатного расплава, а также

структурные модели германатных систем, объясняющие протекающие в них процессы, в зависимости от температуры и состава.

Цель работы: разработать метод физико-химического моделирования структуры оксидных расплавов с учетом результатов высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния света. С помощью нового метода провести моделирование структуры бинарных и многокомпонентных силикатных и германатных расплавов, что позволит определить влияние химического состава, типа катиона-модификатора и температуры на структурные особенности систем.

Задачи, решаемые в работе:

- экспериментальные исследования распределения структурных группировок в стеклах и расплавах двух- и трехкомпонентных систем.
- физико-химическое моделирование структуры двухкомпонентного щелочно-силикатного расплава, ввод поправок с учетом экспериментальных данных;
- физико-химическое моделирование структуры двухкомпонентного щелочно-германатного расплава, ввод поправок с учетом экспериментальных данных;
- физико-химическое моделирование структуры полищелочных силикатных и германатных систем и тестирование их применимости для определения особенностей распределения структурных элементов в зависимости от состава и температуры расплавов.

Методы исследования

Экспериментальная часть работы выполнялась на основе данных высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния, проведенных непосредственно в расплавах. Для интерпретации спектров комбинационного рассеяния и получения данных о распределении структурных группировок была учтена первая и вторая координационные сферы атомов кремния и германия. В качестве основного подхода для формирования физико-химической модели применялся квазикристаллический подход, позволяющий использовать термодинамические характеристики силикатов и германатов для описания соответствующих им структурных группировок в стеклах и расплавах оксидных систем. Моделирование проводилось с использованием программного комплекса «Селектор-С».

Научная новизна

Разработан новый метод моделирования структурных особенностей оксидных расплавов на примере силикатных систем, учитывающий высокотемпературные экспериментальные данные.

С помощью созданного для силикатных расплавов метода впервые проведено физико-химическое моделирование структуры щелочно-германатного расплава в зависимости от температуры и состава. Определена зависимость «германатной аномалии» от радиуса катиона щелочного металла, объясняемая различием механизмов встраивания различных катионов-модификаторов в сетку стекла/расплава. Впервые показано значительное влияние содержания немостиковых атомов кислорода в системе на положение максимума «германатной аномалии». Было выявлено смещение «германатной аномалии» в область малощелочных составов с ростом температуры вне зависимости от типа катиона-модификатора.

На основе результатов моделирования структуры расплавов двухкомпонентных силикатных и германатных систем впервые сформированы физико-химические модели полищелочных систем: $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$. Впервые определена взаимосвязь распределения катионов-модификаторов различного типа между структурными единицами стекол и расплавов с их свойствами, определяющими полищелочной эффект. Впервые методом физико-химического моделирования показано, что с ростом температуры происходит уменьшение полищелочного эффекта за счет перераспределения структурных группировок в оксидных системах.

Практическая значимость

Предложенный подход к интерпретации спектров комбинационного рассеяния расплавов двухкомпонентных систем $\text{M}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{M}_2\text{O}-\text{GeO}_2$, где $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$, является надежно обоснованной теоретической базой для дальнейших исследований некристаллических многокомпонентных соединений и количественного анализа происходящих в них структурных изменений. Он найдет применение как при исследовании магмообразующих расплавов в экспериментальной геохимии, так и при изучении спектральных характеристик новых соединений в материаловедении.

Метод физико-химического моделирования, разработанный для силикатных систем, дает возможность исследовать структуру щелочно-германатного расплава, и численно определять зависимость «германатной аномалии», как от содержания ^{51}Ge и ^{61}Ge и количества немостиковых атомов кислорода, так и от температуры. Созданный метод имеет важное прикладное значение при исследовании и прогнозировании физико-химических свойств (плотности, вязкости, проводимости и т.д.) германийсодержащих материалов.

Полученные результаты моделирования структуры расплавов полищелочных систем имеют огромное значение при анализе распределения катионов-модификаторов между анионами различной степени полимеризации с изменением температуры и состава в рамках подхода состав-структура-свойство. Создана возможность для моделирования структуры полищелочных силикатных и германатных стекол и расплавов, содержащих катионы Li, Na и K в любых соотношениях, а также для прогнозирования характера полищелочного эффекта в них. Разработанный метод исследования может использоваться для экспрессного определения оптимальных составов при синтезе функциональных материалов с заданными свойствами (температура стеклования, электропроводность, химическая стойкость и т.д.).

Личный вклад автора

Выбор темы и объектов исследования, постановка задач, выбор методов выполнения работы, синтез части стекол и уточнение интерпретации спектров комбинационного рассеяния выполнены лично автором диссертационной работы. Формирование моделей силикатных расплавов выполнено совместно с В.А. Бычинским. Физико-химическое моделирование двухкомпонентных германатных и полищелочных систем выполнено автором, также как обработка и интерпретация всех полученных данных, их анализ и публикация материалов исследований.

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработанный подход для интерпретации спектров комбинационного рассеяния света расплавов двухкомпонентных систем M_2O-SiO_2 и M_2O-GeO_2 ($M = Li, Na, K$) с учетом второй координационной сферы атомов кремния и германия позволил получить количественные характеристики структуры расплавов в зависимости от температуры и состава. В полищелочных силикатных и германатных стеклах имеет место нестатистическое распределение катионов-модификаторов различного типа, связанное с их конкуренцией за положение рядом с Q^3 или Q^2 – единицами в силикатном стекле, и структурными единицами, содержащими ^{51}Ge и ^{61}Ge – в германатном.

2. Созданные в программном комплексе «Селектор-С» физико-химические модели структуры силикатных расплавов, работающие в диапазоне составов от SiO_2 до M_4SiO_4 для $M = Li$ и Na , до M_2SiO_3 для $M = K$, были откорректированы с учетом данных высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния света. Учет экспериментальных данных путем введения поправок на неидеальность системы позволил уточнить термодинамические характеристики структурных единиц Q^n в области температур от 25 до 1500 °С. Изменение энтальпии реакции типа $2Q^n \rightarrow Q^{n-1} + Q^{n+1}$ зависит от типа катиона и увеличивается в ряду $Li \rightarrow Na \rightarrow K$ с уменьшением ионного потенциала щелочного металла.

3. С помощью метода физико-химического моделирования, разработанного для силикатных систем, описаны особенности структуры щелочно-германатного расплава и определены диапазоны составов, характерные для образования высококоординированных атомов германия. Формирование ^{51}Ge и ^{61}Ge в щелочно-германатной системе наиболее выражено при содержании оксида щелочного катиона 11 и 18 мол. % M_2O , соответственно. На положение экстремума на зависимостях состав – свойство («германатная аномалия») влияют как температура, так и тип катиона-модификатора, поскольку оно в значительной мере связано с появлением немостиковых атомов кислорода в системе.

4. С помощью физико-химического моделирования структуры полищелочных систем обнаружено отклонение от аддитивности распределений структурных единиц, что является объяснением полищелочного эффекта для свойств стекол, связанных со структурной релаксацией (в т. ч. температуры стеклования). Отклонение от аддитивности ряда динамических свойств полищелочных стекол (в т.ч. ионной проводимости) объясняется избирательностью катионов-модификаторов при распределении между структурными единицами различного типа. С ростом температуры полищелочной эффект уменьшается в связи с увеличением степени неупорядоченности в системе при переходе стекло – расплав.

Достоверность научных результатов

Достоверность научных результатов подтверждается использованием современных методов исследования структуры оксидных систем. Спектральные характеристики расплавов получены с использованием высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния, построение моделей проводилось в программном комплексе «Селектор-С». Особое значение имеет корректное использование процедур обработки спектроскопических данных (программные пакеты PeakFit и OMNIC) и соблюдение правил формирования физико-химической

модели, обеспечивающих возможность сопоставления результатов. Достоверность результатов также подтверждается публикациями в рецензируемых отечественных и международных (в т.ч., высокорейтинговых) журналах и обсуждением на международных конференциях.

Апробация работы

Результаты работы докладывались и обсуждались на 34 конференциях. Основное содержание диссертации изложено в 27 статьях в журналах, индексируемых в базах данных WoS, Scopus, RSCI.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 7 глав, общих выводов, списка литературы из 326 наименований, содержит 326 страниц основного текста, включая 138 рисунка и 48 таблиц.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность своим учителям д.х.н. В.Н. Быкову, члену-корреспонденту РАН В.Н. Анфилову, д.г.-м.н. К.В. Чудненко, к.г.-м.н. В.А. Бычинскому и д.х.н. А.А. Тупицыну. Автор выражает искреннюю благодарность своим коллегам к.г.-м.н. М.В. Штенбергу, к.х.н. Т.Н. Ивановой, к.ф.-м.н. А.А. Осипову, а также другим сотрудникам лаборатории экспериментальной минералогии и физики минералов Института минералогии УрО РАН за помощь в экспериментах и плодотворные дискуссии. Особую признательность автор выражает за консультации и поддержку д.х.н С.В. Фомичеву и к.г.-м.н. С.В. Ращенко, за помощь в работе над текстом диссертации А.В. Коптевой и к.г.-м.н. С.И. Шорникову – за обсуждение различных аспектов диссертации.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантами РФФИ №18-05-00079, 15-05-02216, 13-05-90743, 12-05-31039, 12-05-00294, грантами Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых №МК-109.2011.5, МК-6284.2013.5 и гранта ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» №НК-545Р.

Основное содержание работы

Во введении дается обоснование актуальности работы, ставятся цели, раскрывается научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе приводится обзор существующих представлений о строении оксидных систем. Освещены основные направления эволюции теории стеклообразования в зависимости от развития экспериментальных возможностей. Особенное внимание уделено вопросу структуры германатных стекол и расплавов, которые являются аналогами высокобарических силикатных систем, что подтверждается результатами ряда исследований [5, 6]. Однако, вопрос о координационном числе атома германия в стеклах до сих пор вызывает споры, в связи с чем интерпретации зависимости физико-химических свойств от состава, а значит и точки зрения на природу «германатной аномалии», различны.

Приведен перечень экспериментальных методов исследования оксидных стекол и расплавов, позволяющих определить структурные особенности сетки. Существование структурных единиц в силикатных расплавах, изложенное в тео-

рии Морья и Боуэна (1924), было подтверждено спектроскопией комбинационного рассеяния [7, 8]. Как правило, степень полимеризации определяется количественно через число различных видов структурных единиц Q^n , где Q^n представляет собой тетраэдр SiO_4 и n – число мостиковых атомов (Рисунок 1).

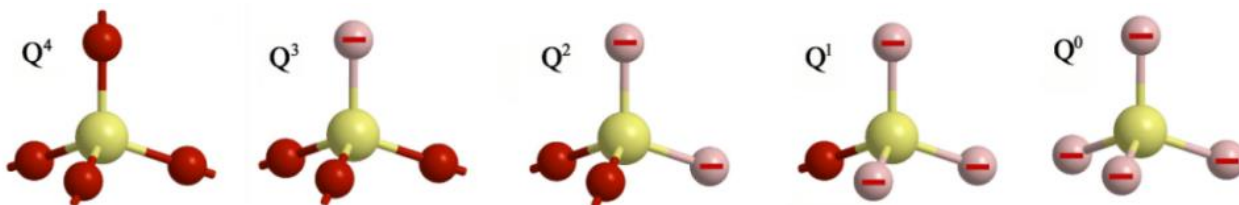


Рисунок 1. Структурные единицы Q^n силикатных систем.

Эти структурные единицы, имеющие различную степень полимеризации, составляют основу кристаллохимии силикатов. Когда они соединены друг с другом через мостиковые связи, они могут либо формировать полианионы в расплаве, либо неупорядоченную сетку в стекле. Описание системы заключается в определении концентрации видов Q^n в расплавах и стеклах в зависимости от температуры и состава. Концентрация этих видов Q^n определяется согласно следующим реакциям диспропорционирования:



где O^{2-} – ион свободного кислорода, не включенный в тетраэдр. Константы равновесия k_n реакций (1–4) рассчитываются следующим образом:

$$k_n = \frac{[Q^{n+1}] \cdot [Q^{n-1}]}{[Q^n]^2}, \quad (5)$$

где $[Q^n]$ – концентрация определенной структурной единицы.

Влияние температуры и состава на распределение структурных единиц Q^n можно определить экспериментально с помощью ядерно-магнитного резонанса [9, 10] и спектроскопии комбинационного рассеяния света [11–13].

В германатных системах кроме тетраэдрических единиц GeO_4 , выделяют структурные группировки GeO_5 и GeO_6 , содержащие пяти- и шестикоординированные атомы германия (Рисунок 2).

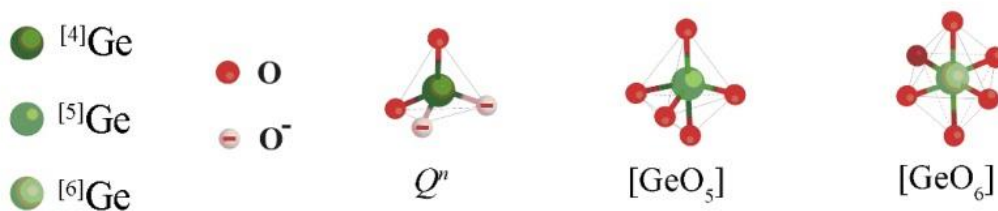


Рисунок 2. Структурные единицы германатных систем.

Наличие шестикоординированных атомов германия ^{61}Ge в щелочно-германатных стеклах подтверждается методами колебательной спектроскопии, рентгеновской дифракции, EXAFS и др. [14, 15]. Пятикоординированные атомы германия ^{51}Ge в стеклах были обнаружены методами рентгеновской и нейтронной дифракции [16], методом спектроскопии комбинационного рассеяния [1] и методом молекулярной динамики [17]. Несмотря на это, неоднозначность методик идентификации высококоординированных атомов германия способствует появлению разногласий в описании структуры германатных стекол и расплавов. Вдобавок, определение концентрации различных германиево-кислородных видов в стеклах методом ядерно-магнитного резонанса затруднено из-за сложностей интерпретации спектров [18, 19]. Как следствие, проблема объяснения природы «германатной аномалии» и ее зависимости от состава, внешних условий, типа катиона-модификатора остается нерешенной.

В работе приводится обзор основных направлений физико-химического моделирования при исследовании структуры стекол и расплавов. Из двух главных направлений в этой области первый основан на алгоритме расчета химических равновесий по константам стехиометрических уравнений реакций. Однако, данный метод, использующий константы равновесия реакций для расчетов, несмотря на свою простоту, имеет ряд ограничений. Второе направление основано на методе минимизации свободной энергии Гиббса. Уникальным программным продуктом является «Селектор-С», основанный на минимизации изобарно-изотермического потенциала [20-22]. С учетом результатов исследования способов определения эмпирических функций, заменяющих неизвестные истинные значения энергии Гиббса составляющих системы [23], появилась возможность их расчета на основе экспериментальных данных о состоянии систем, например, по их содержанию в системе. Кроме того, в программном комплексе «Селектор-С» для расчета фазового состава систем, температура плавления которых ниже температуры плавления чистых компонентов, предусмотрено отдельное описание твердого и жидкого состояний индивидуальных веществ, аналогичное применяемому в [24].

Во второй главе приводятся методы экспериментальных исследований и формулируются основы физико-химического моделирования. В качестве объектов экспериментального исследования были выбраны стекла и расплавы двухкомпонентных $\text{M}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{M}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) и трехкомпонентных $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ систем. Для приготовления шихты использовали карбонаты лития, натрия и калия (Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3) квалификации «хч», оксиды германия (GeO_2) и кремния (SiO_2) квалификации «осч». Плавление производилось в платиновом тигле в муфельной печи ПКЛ-1.2-12 при температуре $1200\text{ }^\circ\text{C}$ до полной гомогенизации расплава. Затем расплав отливался на стальную пластину и охлаждался на воздухе.

Для *регистрации спектров комбинационного рассеяния* при высоких температурах использовалась уникальная экспериментальная установка, созданная на базе спектрометра ДФС-24 [25]. Для возбуждения и регистрации спектров применялся импульсный неодимовый лазер с частотой повторения 8 кГц ($\lambda = 532$

нм, $\langle P \rangle = 1$ Вт) и синхронизированная с ним система счета фотонов, которая открывалась только на время действия лазерного импульса (2 мкс).

Для описания структуры стекол и расплавов исследуемых систем в работе было использовано *разложение спектров комбинационного рассеяния* на суперпозицию линий, имеющих гауссовскую форму. Для этого применялся программный пакет PeakFit v. 4.11. Основные принципы выполненного моделирования следующие:

- соответствие между характеристическими полосами в спектрах силикатов (германатов) в кристаллическом, стеклообразном и расплавленном состоянии;
- минимальное количество линий, использующихся в процедуре разложения;
- согласованное описание спектров в широком диапазоне составов и температур в рамках одной структурной модели;
- закономерное изменение положения и ширины линий в спектре при изменении состава и температуры.

Высокочастотная область ($700\text{--}1200\text{ см}^{-1}$) спектров комбинационного рассеяния силикатных стекол и расплавов была разложена на составляющие полосы с учетом второй координационной сферы атомов кремния. Дополнительный промежуточный тип структурных единиц Q^n введен для корректной обработки спектров. Тем не менее, применение большого количества различных видов Q^n , уменьшает преимущество подхода. Таким образом, количество единиц Q^n сведено к минимуму, оптимальному для расчета. Разложению спектров германатных стекол и расплавов проводилось не только в высокочастотной области, но и в области колебаний высококоординированных атомов германия – от 300 до 700 см^{-1} .

Для создания *физико-химических моделей* был использован подход, основанный на квазикристаллическом приближении – термодинамические характеристики силикатов могут быть использованы для описания структуры расплавов через распределение Q^n – единиц. Данный подход укладывается в рамки модели Анфилогова-Бобылева [26] и позволяет оперировать с термодинамическими величинами составляющих расплавов без каких-либо предположений о размерах и форме силикатных анионов. Для определения термодинамических характеристик структурных единиц в качестве исходных параметров использованы термодинамические данные по стехиометрическим силикатам и германатам. Так, например, термодинамические характеристики $\alpha\text{-SiO}_2$ ($\alpha\text{-GeO}_2$), ди-, мета-, пиро- и ортосиликатов (германатов) соответствуют характеристикам структурных единиц силикатной (германатной) системы Q^4 , Q^3 , Q^2 , Q^1 , Q^0 . Кроме этих пяти тетраэдрических структурных единиц, в германатных системах присутствуют германиево-кислородные октаэдры и треугольные бипирамиды или квадратные пирамиды, содержащие германий в пятой и шестой координации, соответственно. Для термодинамического описания этих структурных единиц использовались характеристики кристаллических соединений, в которых присутствуют ^{51}Ge и ^{61}Ge , а именно $\text{M}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$ и $\text{M}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$, соответственно (M – Li, Na, K). Для моделирования структуры расплавов рассмотрено влияние химического состава и температуры на содержание составляющих расплава. Химический состав менялся от чистого SiO_2 (GeO_2), до 67 мол. % M_2O , температурный диапазон задавался от 20 до $1500\text{ }^\circ\text{C}$.

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований силикатных стекол и расплавов, для чего часть спектров комбинационного рассеяния света была заимствована из [27], тогда как синтез стекол литиево-силикатной системы проведен автором. Для количественной оценки интегральных интенсивностей характеристических полос при различных температурах высокочастотная область зарегистрированных спектров стекол и расплавов была представлена как суперпозиция линий, имеющих гауссовскую форму. Для расшифровки спектров комбинационного рассеяния использовалась методика, учитывающая взаимодействие между сосуществующими структурными группами и, соответственно, влияние второй координационной сферы атомов кремния на характеристики полос в колебательных спектрах. Для этого вводится новый подвид структурной единицы Q^{ab} , где 'a' указывает тип центрального тетраэдра и 'b' указывает тип ближайшего тетраэдра, соединенных мостиковой связью. Так, например, структурная единица Q^{32} считается отличной от Q^3 по ее второй координационной сфере. У каждого тетраэдра Q^3 есть три атома кислорода соединенных с другими тетраэдрами, называемые мостиковыми атомами кислорода. Один атом кислорода в тетраэдре немостиковый, и координируется непосредственно катионом металла. Предполагается, что у Q^{32} три атома кислорода общих с Q^2 , но он не имеет общих атомов с Q^3 . Этот подход позволил объяснить структурные изменения в силикатных системах достаточно точно и логично, в рамках общего представления о гауссовской форме для характеристических полос Q^n – единиц. Результаты интерпретации спектров комбинационного рассеяния силикатных стекол и расплавов приведены на рисунке 3 и в таблице 1.

Таблица 1. Интерпретация характеристических полос в спектрах комбинационного рассеяния щелочно-силикатных расплавов и стекол.

Область частот, см ⁻¹	Обозначение Q^n -единиц	Интерпретация полос
775–830	Q^0	Изолированный тетраэдр с четырьмя немостиковыми связями
858–901	Q^1	Тетраэдр с одним мостиковым атомом кислорода, связанный с Q^1 и являющийся частью димера
805–858	Q^{12}	Тетраэдр с одним мостиковым атомом кислорода, связанный с Q^2 (конец цепочечной структуры)
902–945	Q^{21}	Тетраэдр с двумя мостиковыми атомами кислорода, связанный с Q^1
921–979	Q^2	Тетраэдр с двумя мостиковыми атомами кислорода, связанный с Q^2 (составляющая часть цепочки)
984–1039	Q^{23}	Тетраэдр с двумя мостиковыми атомами кислорода, связанный с Q^3
983–1055	Q^{32}	Тетраэдр с тремя мостиковыми атомами кислорода, связанный с Q^2
1031–1109	Q^3	Тетраэдр с тремя мостиковыми атомами кислорода, связанный с таким же Q^3 , являющийся частью слоя

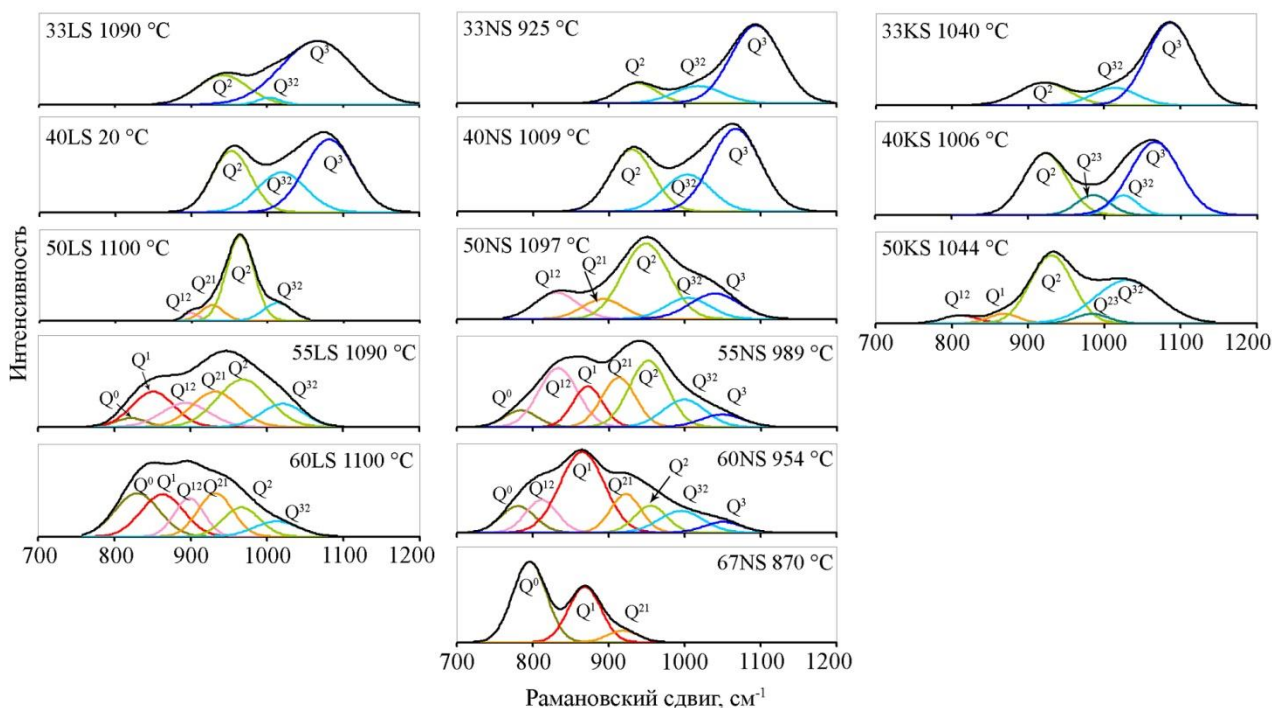


Рисунок 3. Разложение высокочастотной области спектров комбинационного рассеяния света расплавов $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ на суперпозицию линий.

Из сопоставления результатов спектроскопии с данными, полученными методом ядерно-магнитного резонанса [9], были вычислены коэффициенты перехода от интенсивностей полос спектров комбинационного рассеяния к концентрациям Q^n -единиц. Константы равновесия реакций, протекающих в щелочно-силикатных расплавах, рассчитаны исходя из вычисленных концентраций структурных группировок, обнаруженных в исследуемых системах (Таблица 2).

Таблица 2. Константы равновесия реакций (1–3) в стеклах и расплавах щелочно-силикатных систем по данным спектроскопии комбинационного рассеяния при различных температурах, за исключением k_2 и k_1 для стекол системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (в скобках – погрешности определения).

$t, ^\circ\text{C}$	k_3	k_2	k_1
Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$			
20	0,07(0,01)	0,04 [28]	0,73 [9]
1150	0,08(0,02)	0,02(0,004)	0,29(0,06)
Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$			
20	0,015(0,03)	0,07(0,01)	0,14(0,03)
1150	0,046(0,09)	0,13(0,03)	0,13(0,03)
Система $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$			
20	0,01(0,004)	0,15(0,03)	
1044	0,11(0,02)	0,28(0,06)	

С использованием значений k_3-k_1 были рассчитаны Q^n -распределения в зависимости от состава и температуры в основных, средних и кислых областях расплавов (Рисунок 4). Стрелки на рисунке 4 отображают направление изменения состава расплава с повышением температуры. Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния стекол и расплавов в диапазоне составов от чистого SiO_2

до ортосиликата для системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, пиросиликата – для $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и метасиликата – для $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, показали, что в зависимости от содержания щелочного катиона в системе наблюдаются структурные единицы $Q^0 - Q^4$. Было отмечено, что степень полимеризации в силикатной системе от чистого SiO_2 до M_4SiO_4 уменьшается с увеличением содержания щелочного катиона.

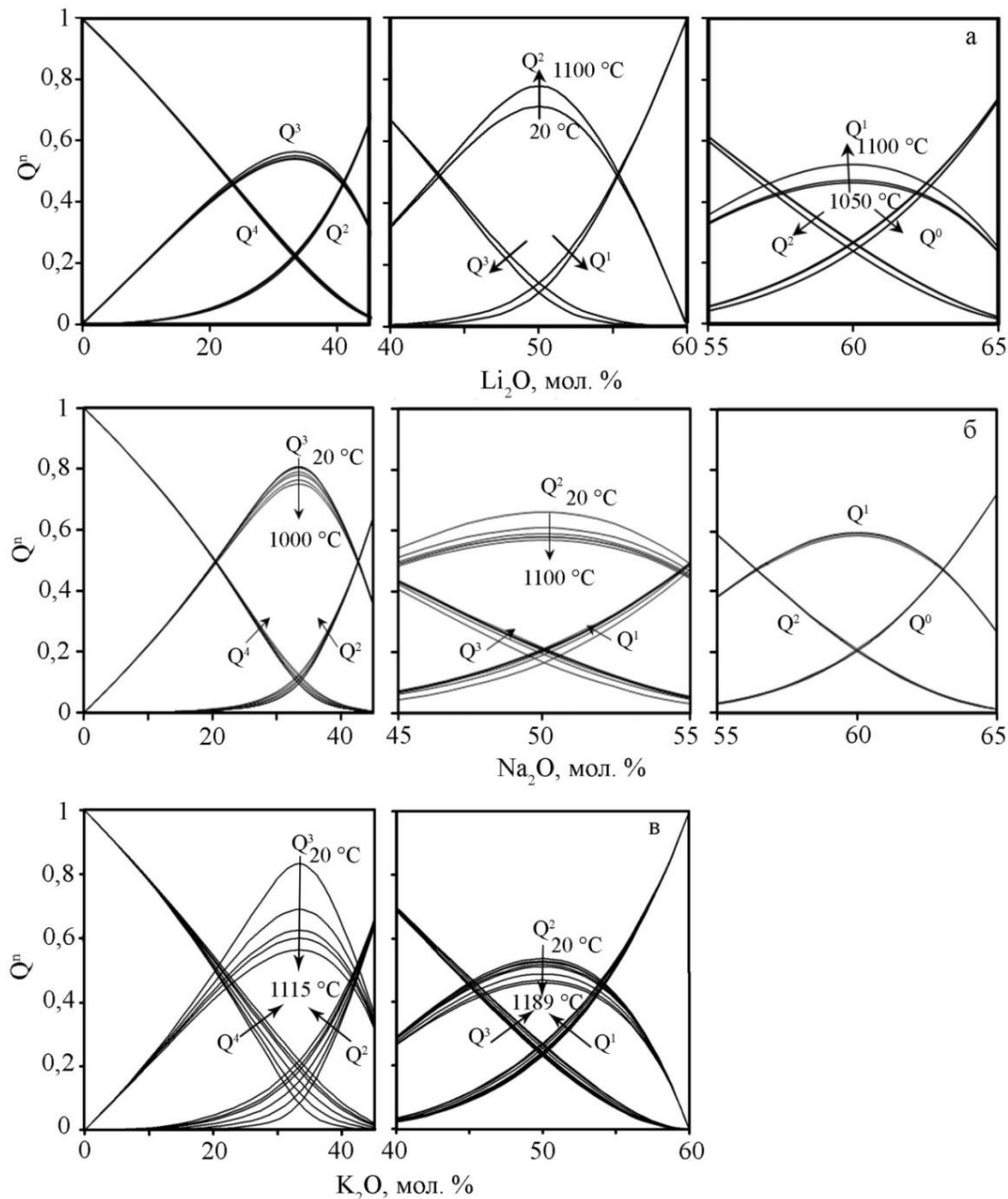


Рисунок 4. Зависимость Q^n – распределения в системах $\text{M}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ где $\text{M} = \text{Li}$ (а), Na (б), K (в) от температуры при экспериментально определенных значениях констант равновесия реакций (1–3).

Рассчитанные зависимости констант равновесия k_n реакций (1–3) позволяют сделать выводы о направленности реакций между структурными единицами в расплавах с изменением температуры. Одним из наиболее важных результатов исследования является отличие поведения литиево-силикатных расплавов от других систем. Было показано, что в натриево- и калиево-силикатной, где по-

вышение температуры способствует разупорядочению систем, структурные единицы в расплавах литиево-силикатной системы остаются постоянными в пределах экспериментальной ошибки. Так, например, расчет константы равновесия k_3 реакции (1), которая меняется от $0,07 \pm 0,01$ при 20°C до $\sim 0,08 \pm 0,02$ при 1150°C , позволяет сделать вывод о том, что равновесие между структурными единицами не смещается при повышении температуры для 33LS.

При этом, распределение структурных единиц в стеклах и расплавах одного состава различается в зависимости от размера катиона-модификатора. Так, в системе $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ наблюдается максимальное содержание структурных единиц Q^3 в области состава 33 мол. % M_2O , тогда как в системе, содержащей 50 мол. % M_2O , наибольшее количество тетраэдров Q^2 обнаружено в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Таким образом, наблюдалось увеличенное содержания Q^2 -видов в соединениях 33LS, 50LS и 60LS по сравнению с системами $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Как следствие, литиево-силикатная система содержит большое количество цепочечных структур независимо от состава.

На основании результатов спектроскопии комбинационного рассеяния бинарных систем была проведена интерпретация спектров комбинационного рассеяния трехкомпонентных стекол системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Выявлены особенности структуры в зависимости от соотношения $\text{Li}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ в силикатном стекле, содержащего 40 мол. % оксида щелочного катиона, определяемые различными соотношениями Q^3 и Q^2 -единиц. Показано, что в полищелочных силикатных стеклах наблюдается неравномерное распределение катионов-модификаторов различного типа между Q^n -структурными единицами.

В четвертой главе представлены результаты экспериментальных исследований германатных стекол и расплавов систем $\text{M}_2\text{O}-\text{GeO}_2$, $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$. Интерпретация спектров бинарных стекол и расплавов, заимствованных из работы [29], была проведена с учетом второй координационной сферы атомов германия, что позволило провести качественный анализ и получить адекватное разложение с учетом композиционных и температурных вариаций. При анализе спектров комбинационного рассеяния германатных систем отдельно рассматривалась низкочастотная область ($400-700\text{ см}^{-1}$), содержащая с том числе полосы характерные для колебаний структурных группировок GeO_5 и GeO_6 , и высокочастотная область ($800-1200\text{ см}^{-1}$), содержащая полосы характерные для колебаний немостиковых атомов кислорода в тетраэдрах Q^n . Интерпретация низкочастотной области спектров комбинационного рассеяния стекол и расплавов была проведена путем сопоставления спектров щелочно-германатных стекол со спектрами кристаллических фаз и кристаллов $\text{K}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$ и $\text{K}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$, содержащих в своем составе ^{57}Ge и ^{73}Ge , соответственно. Для сопоставления интегральных интенсивностей характеристических полос в высокочастотной области спектров проводилась процедура, аналогичная описанной в главе 3 для силикатных систем. Основные характеристики полос в спектрах комбинационного рассеяния щелочно-германатных стекол и расплавов приведены в Таблице 3.

Изменения, происходящие в германиево-кислородной сетке в зависимости от состава, типа катиона-модификатора и температуры расплавов были получены из разложения высокочастотной и низкочастотной областей спектров на суперпозицию линий гауссовской формы (Рисунки 5–7).

Таблица 3. Характеристика и интерпретация полос спектров комбинационного рассеяния стекол системы $xM_2O-(100-x)GeO_2$.

Линия	Li ₂ O– GeO ₂	Na ₂ O– GeO ₂	K ₂ O– GeO ₂	Интерпретация	Литература
L0	348– 383	–	–	Ассиметричные колебания связей Ge–O–Ge	[30]
L1	416– 442	–	438– 439	Симметричные валентные колебания мостиков ⁴¹ Ge–O– ⁴¹ Ge в четырехчленных кольцах	[30, 31]
L2	466– 484	457– 470	452– 473	Колебания 5-координированного атома германия	[1, 2]
L3	486– 538	522– 547	486– 524	Симметричные валентные колебания мостиков ⁴¹ Ge–O– ⁴¹ Ge в трехчленных кольцах	[1, 15]
L4	–	–	534– 566	Симметричные валентные колебания ⁴¹ Ge–O– ⁴¹ Ge	[32]
L5	–	–	570– 572	Колебания ⁴¹ Ge–O– ⁶¹ Ge	[15, 33]
L6	581– 599	564– 611	593	Симметричные валентные колебания циклов C ₂ , состоящих из тетраэдров [GeO ₄]	[34, 35]
L7	609	602– 613	592– 611	Колебания структурных единиц, состоящих из связанных между собой тетраэдров [GeO ₄] и октаэдров [GeO ₆]	[1, 15]
L8	628– 630	628– 631	627– 628	Колебания 6-координированного атома германия	
L9	–	650– 652	642– 651	Колебания 6-координированного атома германия	
H0	832– 847	–	–	Валентные колебания немостиковых атомов кислорода в Q ⁴³ -единицах	[15]
H1	724– 788	731– 808	750– 818	ТО расщепление антисимметричных валентных колебаний связей ⁴¹ Ge–O– ⁴¹ Ge в пределах сетки стекла	[30, 31, 36]
H2	883– 920	878– 912	891– 922	ЛО расщепление антисимметричных валентных колебаний связей ⁴¹ Ge–O– ⁴¹ Ge в пределах сетки стекла	
H3	840– 850	845– 872	850– 876	Валентные колебания немостиковых атомов кислорода в Q ³ -единицах	[30]
H4	740– 793	769– 801	767– 803	Валентные колебания немостиковых атомов кислорода в Q ² -единицах	[15, 30]
H5	–	794– 838	812– 844	Валентные колебания немостиковых атомов кислорода в Q ³² -единицах	[37]
H6	944– 996	–	–	Валентные колебания немостиковых атомов кислорода в Q ³⁴ -единицах	эта работа
H7	798– 803	–	–	Валентные колебания немостиковых атомов кислорода в Q ²³ -единицах	эта работа

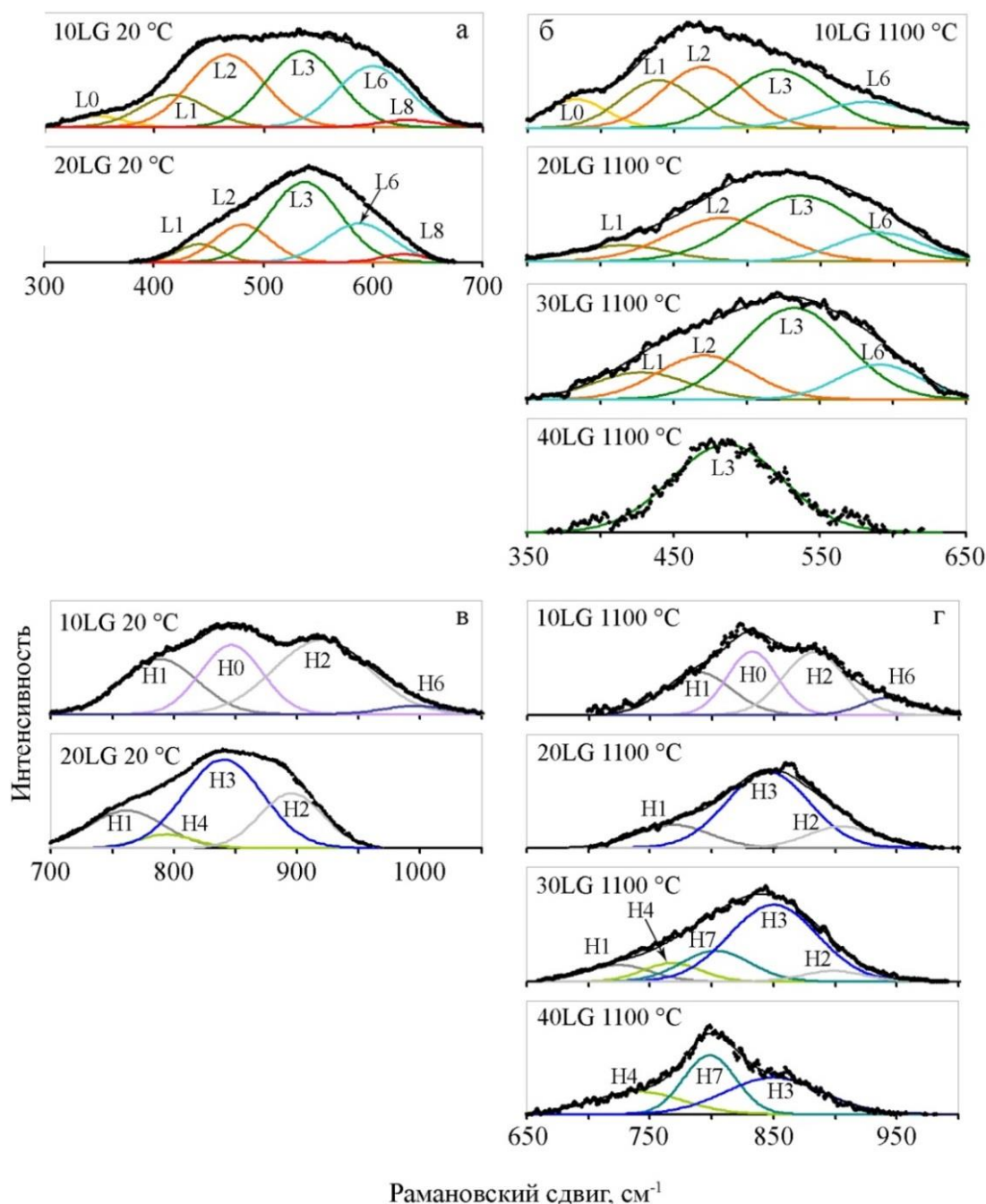


Рисунок 5. Результат разложения спектров комбинационного рассеяния стекол (а, в) и расплавов (б, г) системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$.

Установлено, что при содержании 10 мол. % оксида щелочного металла в сетке стекла наравне с тетраэдрами GeO_4 присутствуют пентаэдры GeO_5 . Рост концентрации M_2O до 20 мол. % ведет к частичному переходу пяти- и четырехкоординированного германия в шестикоординированное состояние и уплотнению сетки стекла путем формирования циклов меньшего размера, состоящих из тетраэдров GeO_4 . В высокощелочных составах наблюдается уменьшение количества октаэдров GeO_6 с ростом содержания M_2O , разрыв связи $\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}$ и формированием немостиковых атомов кислорода. Кроме того, было обнаружено, что в зависимости от типа катиона модификатора, содержание высококоординированных атомов германия различно, а значение соотношения интенсивностей полос, соответствующих колебаниям структурных единиц $^{[5]}\text{Ge}$ и $^{[6]}\text{Ge}$ уменьшается в ряду $\text{Li}-\text{Na}-\text{K}$.

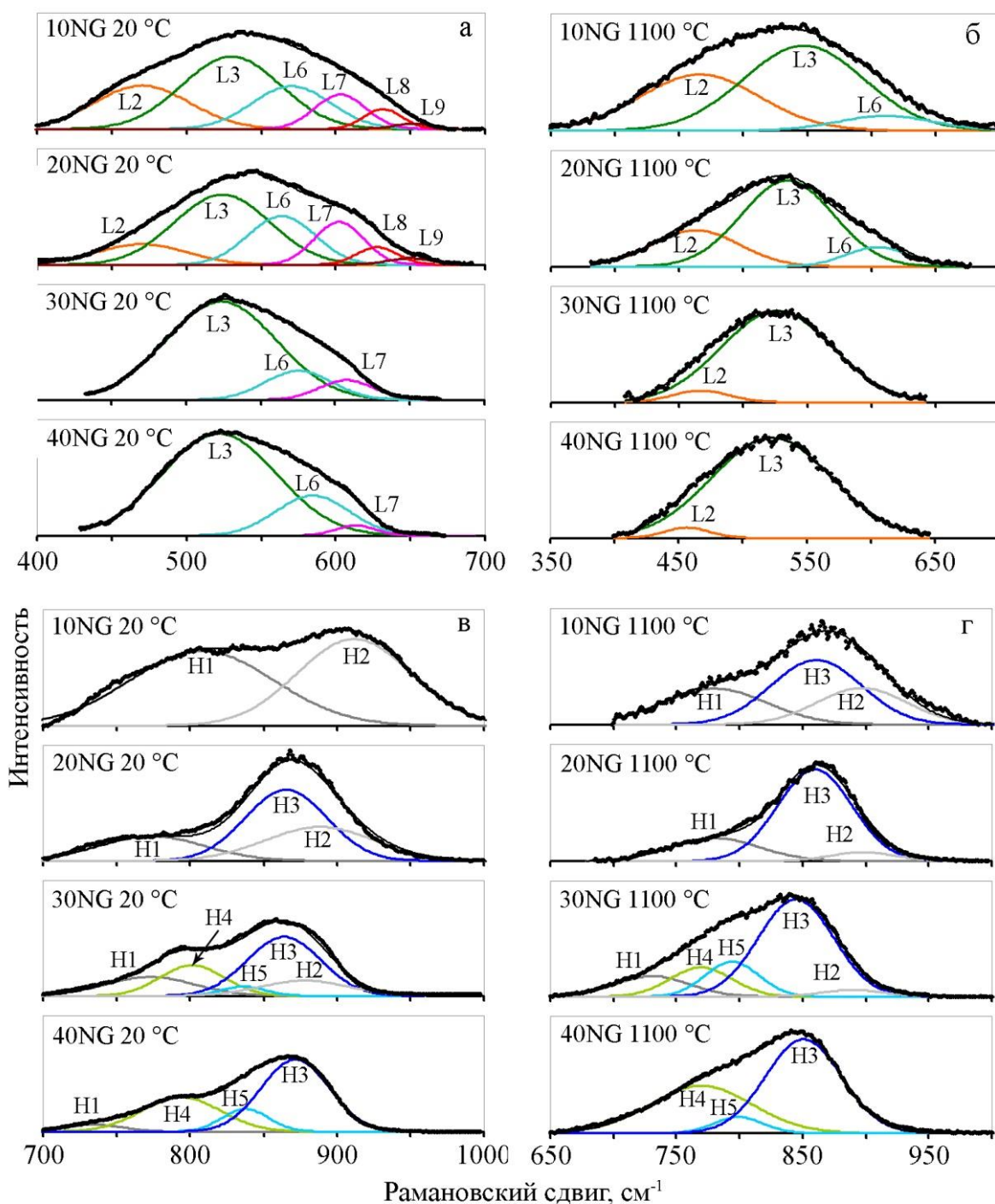


Рисунок 6. Результат разложения спектров комбинационного рассеяния стекол (а, в) и расплавов (б, г) системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$.

В ходе исследования структуры расплавов щелочно-германатных системы содержащих до 40 мол. % M_2O было установлено, что атомы германия находятся, как в тетраэдрическом окружении из атомов кислорода, так и более высококоординированных состояниях. С ростом содержания катиона-модификатора, наблюдается переход $^{[6]}\text{Ge} \rightarrow ^{[5]}\text{Ge}$ и $^{[6]}\text{Ge} \rightarrow ^{[4]}\text{Ge}$ в результате чего, концентрация GeO_6 единиц в структуре расплавов монотонно уменьшается. В результате, в структуре низкощелочных расплавов германатной системы имеет место сосуществование германатных тетраэдров Q^4 и Q^3 типа, а также GeO_6 и GeO_5 единиц. Структура германатных расплавов с содержанием M_2O более 20 мол. % преимущественно представлена тетраэдрами Q^3 и Q^2 .

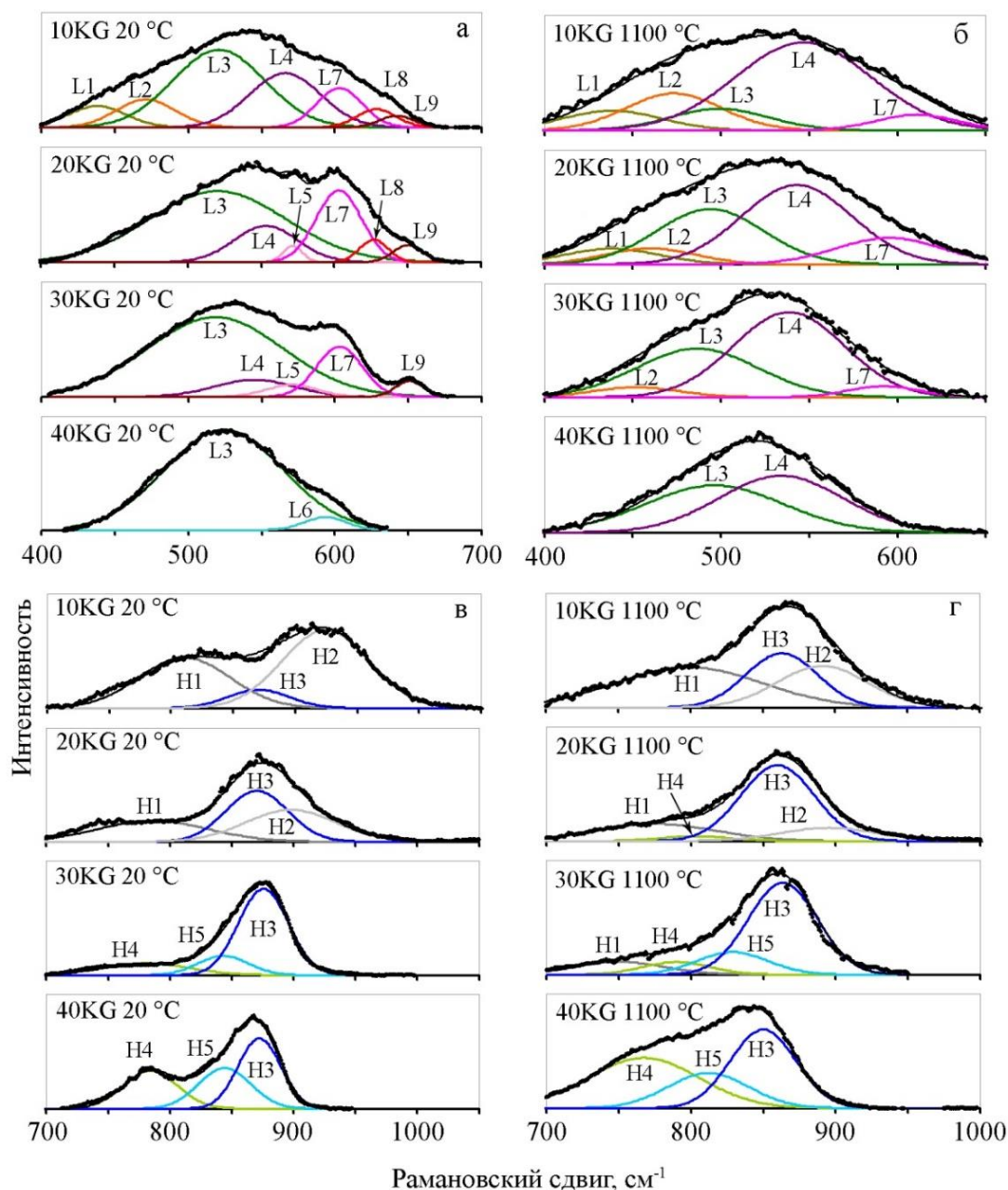
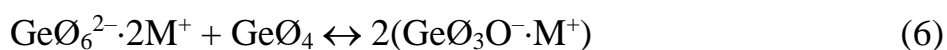


Рисунок 7. Результат разложения спектров комбинационного рассеяния стекол (а, в) и расплавов (б, г) системы K_2O-GeO_2 .

На основании проведенных исследований было установлено, что структура расплавов M_2O-GeO_2 несколько отличается от структуры соответствующих стекол. При остывании расплава происходит перераспределение связей $Ge-O-Ge$, при котором уменьшается количество Q^3 -единиц. Кроме того, обнаружено, что при уменьшении температуры от 1100 до 25 °C происходит увеличение интенсивностей полос в спектрах комбинационного рассеяния, характерных для колебаний ^{61}Ge . Увеличение доли высококоординированных атомов германия при понижении температуры может быть описано сдвигом влево равновесия реакции диспропорционирования (6), тогда как изменения концентрации германатных тетраэдров различного типа связано со смещением равновесия реакции диспропорционирования (7) в сторону образования структурных единиц Q^4 и Q^2 .



где O – мостиковый атом кислорода, O – немостиковый атом кислорода.

С целью определения влияния типа катиона-модификатора на образование высококоординированных атомов германия методом спектроскопии комбинационного рассеяния исследованы стекла системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$. С учетом интерпретации полос в спектрах бинарных щелочно-германатных систем проведено разложение спектров полищелочных стекол (Рисунок 8), результаты которого позволили определить условия возникновения высококоординированных атомов $^{[5]}\text{Ge}$ и $^{[6]}\text{Ge}$. При замещении катионов лития катионами калия в стеклах, содержащих 20 и 30 мол. % M_2O , первоначально происходит переход атомов германия $^{[6]}\text{Ge} \rightarrow ^{[5]}\text{Ge}$ и $^{[6]}\text{Ge} \rightarrow ^{[4]}\text{Ge}$, соответственно, после чего наблюдается разрыв связей $\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}$ и, следовательно, образование немостиковых атомов кислорода. Кроме того, обнаружено нестатистическое распределение катионов-модификаторов в изученных стеклах системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$: катионы лития при равных возможностях занимают энергетически выгодные позиции рядом с $^{[5]}\text{Ge}$, тогда как катионы калия предпочитают окружение $^{[6]}\text{Ge}$.

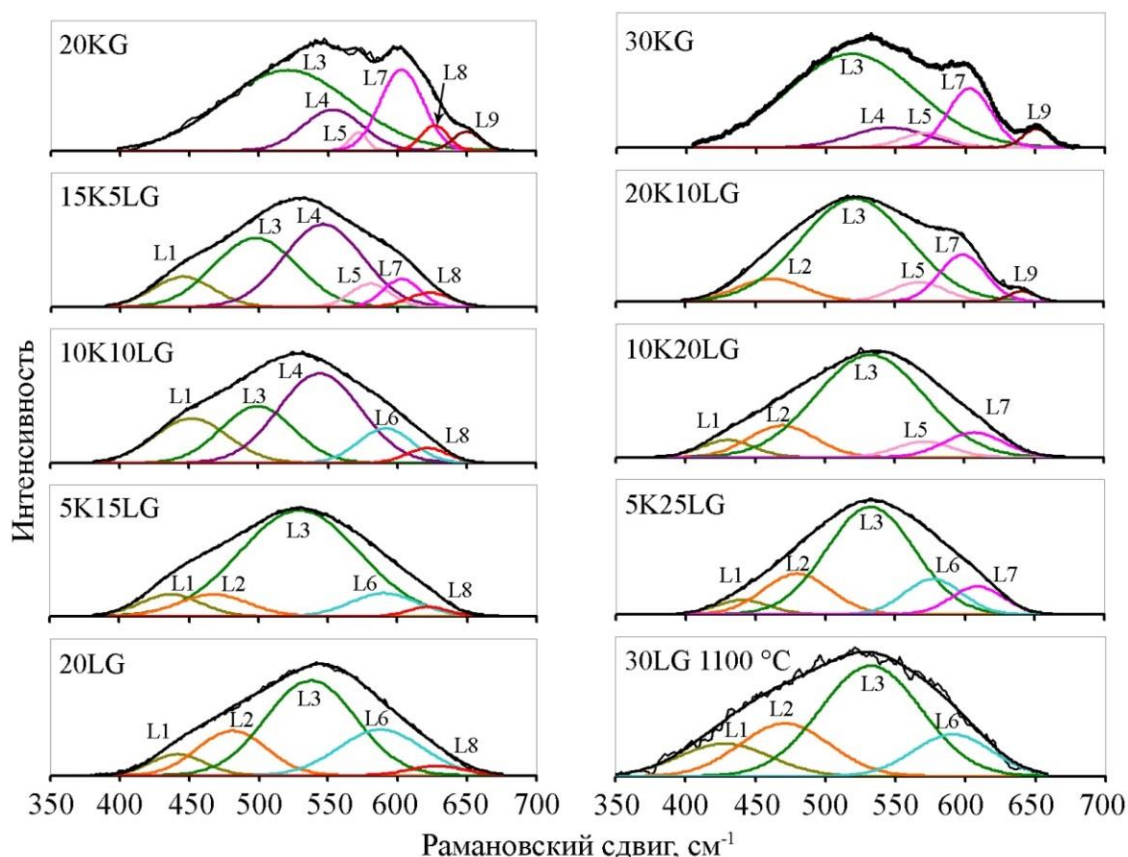


Рисунок 8. Разложение спектров КР стекол составов 20К, 15К5ЛГ, 10К10ЛГ, 5К15ЛГ и 20ЛГ, 30КГ, 20К10ЛГ, 10К20ЛГ, 5К25ЛГ и расплава 30ЛГ.

В **пятой главе** представлены результаты физико-химического моделирования расплавов систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. В связи с отсутствием согласованной базы данных силикатов, исходные данные для физико-химического моделирования расплавов были оценены согласно методике [20, 22 – 23],

позволяющей получить уравнения теплоемкости соединения в жидкой фазе ниже температуры плавления компонентов системы. На основании полученного массива данных, сформированы расширенные физико-химические модели, позволяющие методом минимизации рассчитывать равновесные составы.

Для моделирования структуры силикатных расплавов на ПК «Селектор-С» рассматривалось влияние химического состава (соотношения $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$) и температуры на компонентный состав расплава. Химический состав менялся от чистого кремнезема до ортосиликата (67 мол. % M_2O), температурный диапазон задавался от 25 до 1427 °С. Список потенциально возможных веществ состоял из 19 соединений, включая газ, расплав и твердые фазы. В рамках квазикристаллического подхода, в модели включены SiO_2 , $0.5\text{M}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, M_2SiO_3 , $0.5\text{M}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ и M_4SiO_4 , где $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ для описания соответствующих им структурных группировок Q^4 , Q^3 , Q^2 , Q^1 , Q^0 в стеклах и расплавах силикатных систем. Базовые модели двухкомпонентных систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ откорректированы на неидеальность реальных систем с учетом результатов высокотемпературной КР-спектроскопии силикатных расплавов (см. Глава 3). На рисунке 9 приведено сопоставление результатов моделирования структуры расплава при 1027 °С с результатами высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния света.

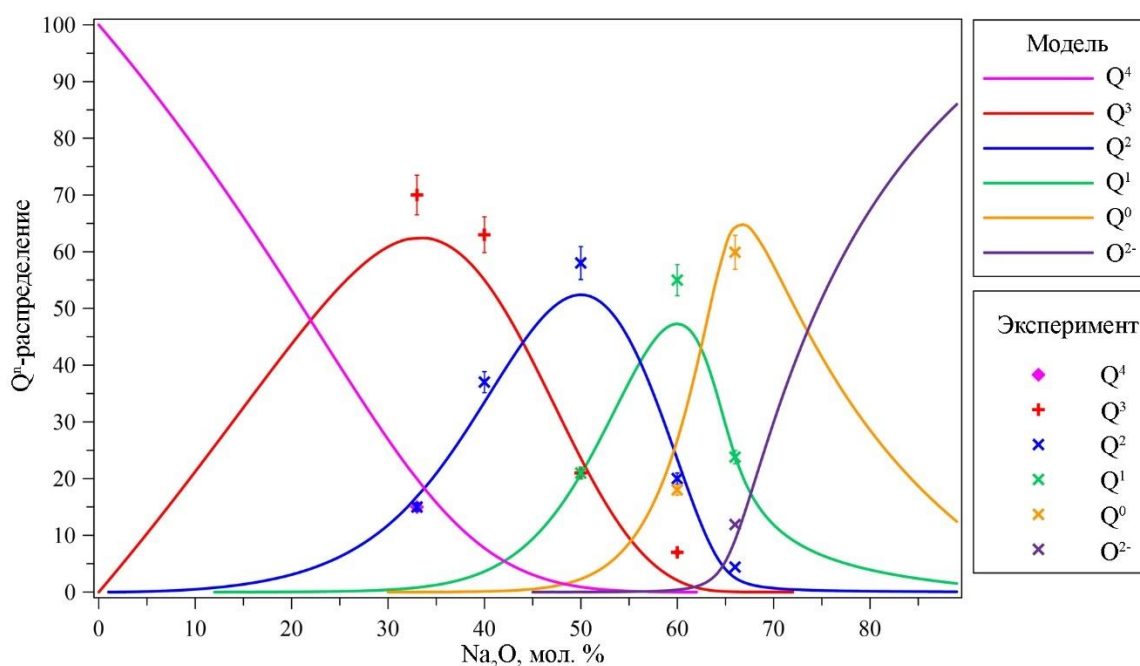


Рисунок 9. Результат моделирования Q^n -распределения $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{SiO}_2$ ($x =$ от 0 до 67 мол. %) при 1027 °С на ПК Селектор в сопоставлении с результатами спектроскопии комбинационного рассеяния расплавов [38] после введения поправочных коэффициентов.

В итоге, после корректировки моделей, была получена согласованная база данных структурных единиц натриево-силикатных расплавов, которая позволяет рассчитать структуру расплава $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ в диапазоне составов до ортосиликата натрия и в пределах температур до 1500 °С. В качестве примера, в таблице 4, приведены свободные энергии образования Q^n -единиц натриево-силикатных расплавов, которые могут быть использованы для расчетов равновесий реакций между ними в расплавах.

Таблица 4. Значения свободной энергии образования структурных единиц Q^n в расплаве $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ в зависимости от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta_f G, \text{кДж/моль}$				
	Q^0	Q^1	Q^2	Q^3	Q^4
527	-1778,39	-1537,87	-1292,81	-1037,81	-758,77
627	-1732,13	-1501,29	-1264,31	-1015,84	-741,81
727	-1686,40	-1465,13	-1236,04	-993,84	-724,95
827	-1641,13	-1429,32	-1207,96	-971,80	-708,17
927	-1586,51	-1386,50	-1175,16	-947,28	-691,46
1027	-1509,05	-1326,56	-1130,91	-916,92	-674,82
1127	-1432,18	-1267,06	-1086,91	-886,57	-658,24
1227	-1355,84	-1207,96	-1043,14	-856,23	-641,72

Сформированные модели расплавов составов ди-, мета-, пиро- и ортосиликатных расплавов позволили определить зависимости распределения структурных единиц Q^n от температуры (Рисунок 10). Подобным образом была рассчитана структура литиево- и калиевосиликатных расплавов (Рисунки 11 и 12), что позволило получить Q^n -распределения в литиево- и калиевосиликатных расплавах и стеклах в диапазоне составов до 60 и 50 мол. % оксида щелочного металла, соответственно. После корректировки моделей рассчитаны термодинамические характеристики структурных единиц расплавов, из которых получены зависимости констант равновесия реакций (1–3) от температуры. Получены также значения свободной энергии образования структурных единиц Q^n расплавов $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, которые позволяют рассчитать равновесные состояния систем в зависимости от температуры.

На рисунке 13 представлены результаты сопоставления распределений в расплавах составов 33, 50 и 60 мол. % Li_2O , полученные при моделировании с распределениями, рассчитанными из данных спектроскопии. Для системы $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ рассчитаны зависимости констант равновесия реакций от температуры для реакций между структурными единицами Q^n в расплавах состава 33 и 50 мол. % K_2O (Рисунок 14).

Проведенные исследования структуры силикатных расплавов методом физико-химического моделирования в диапазоне составов, включающих экспериментальные точки при соответствующих температурах, показали хорошую сходимость с экспериментом. Введение поправок на стадии оптимизации моделей расплавов путем введения ограничений на компоненты с известным из эксперимента содержанием, позволило скорректировать входные данные и сформировать согласованную базу данных термодинамических характеристик структурных единиц силикатных расплавов. Впоследствии выполненные уже без ограничений термодинамические расчеты структуры силикатных расплавов составов, отличных от экспериментальных, подтверждают правильность выбранного подхода ввиду хорошего соответствия с данными спектроскопии. Показано, что с увеличением содержания M_2O от 0 до 67 мол. % в составе силикатного расплава наблюдаются закономерные изменения, приводящие к уменьшению степени полимеризации стекол и расплавов. С ростом температуры наблюдается увеличение констант равновесия реакций диспропорционирования

структурных единиц k_3 и k_2 в натриево- и калиево-силикатной системах, что приводит к смещению равновесия реакций (1) и (2) вправо (Рисунки 10а, б и 12). При повышении температуры в литиевосиликатной системе данная зависимость не обнаружена, что подтверждается экспериментальными данными из спектроскопии комбинационного рассеяния света.

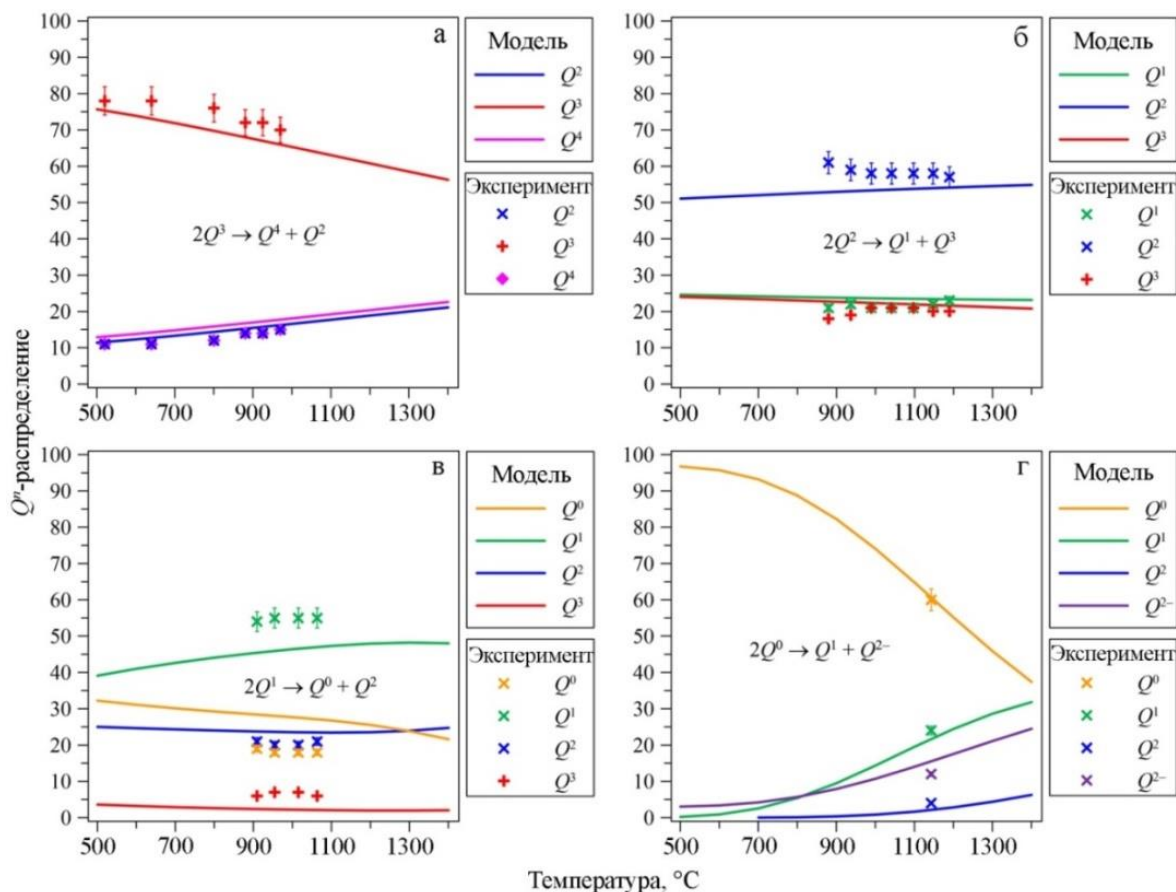


Рисунок 10. Рассчитанное распределение структурных единиц Q^n в зависимости от температуры для системы $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$, мол. %: $x = 33$ (а), 50 (б), 60 (в); 67 (г). Маркерами показаны экспериментальные данные спектроскопии комбинационного рассеяния [38].

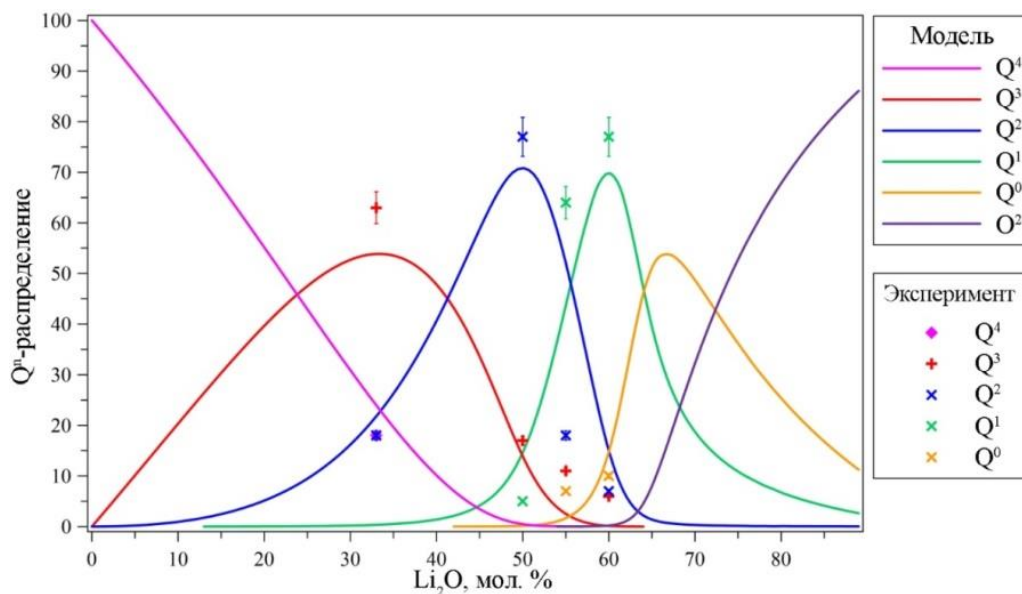


Рисунок 11. Результаты моделирования расплава $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ при 1200°C после корректировки.

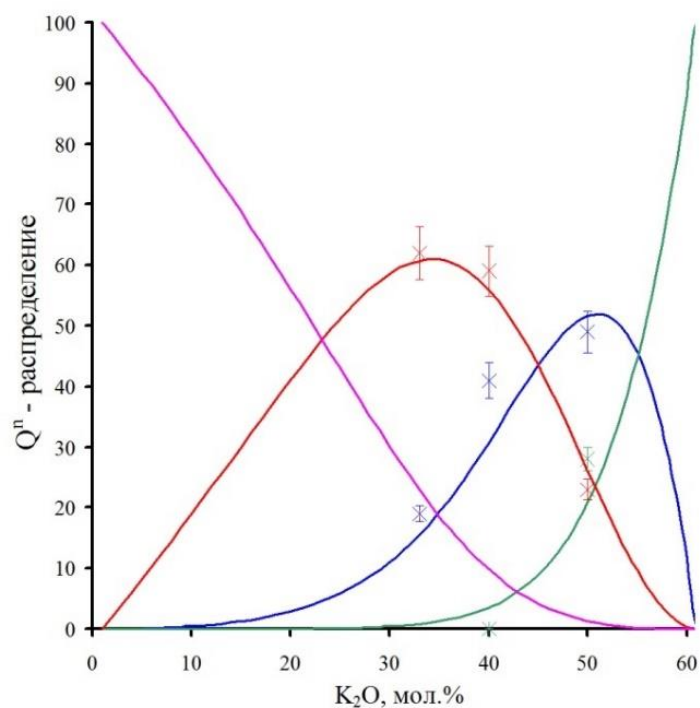


Рисунок 12. Результаты моделирования расплава K_2O-SiO_2 при $1200\text{ }^\circ C$.

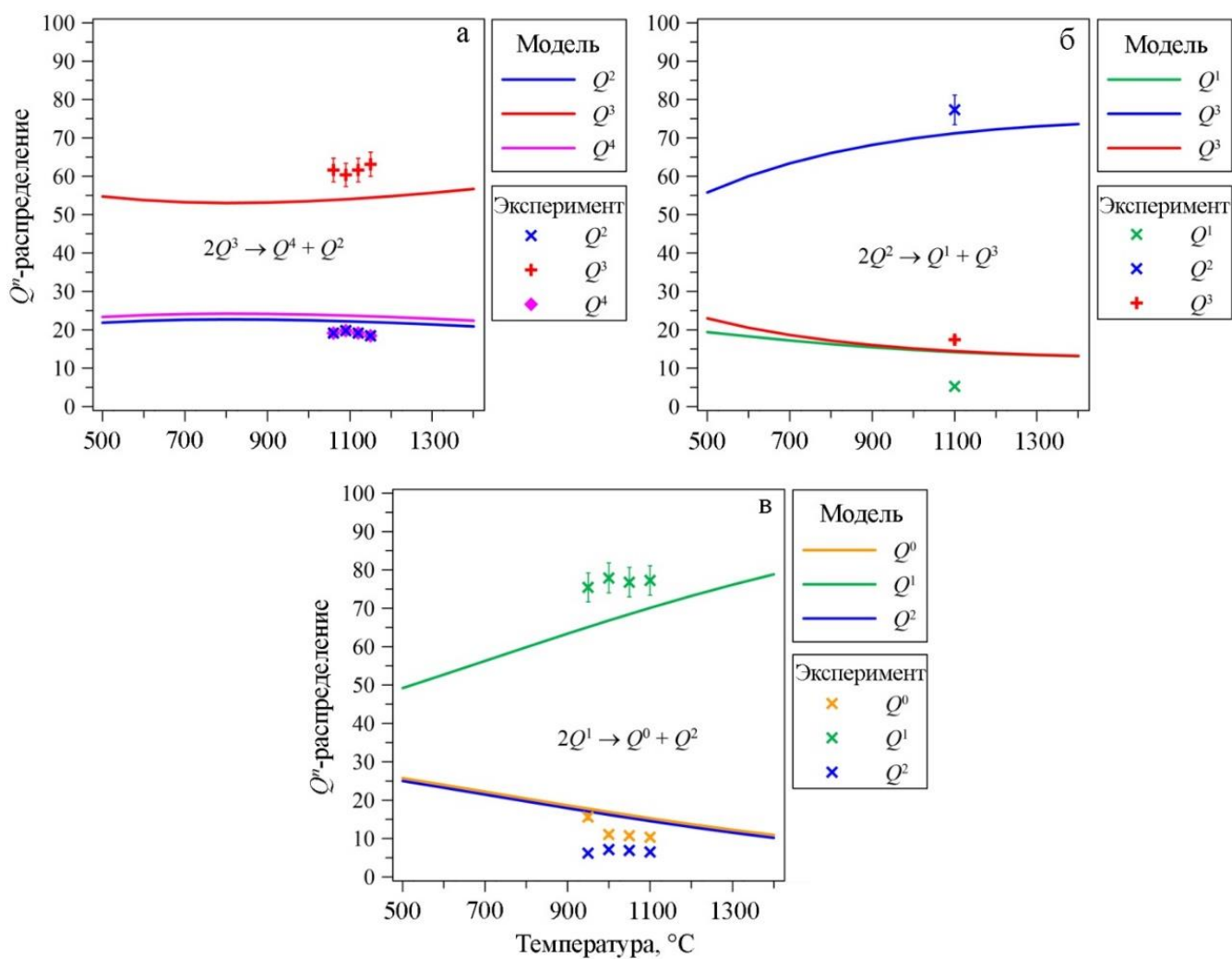


Рисунок 13. Рассчитанное распределение структурных единиц Q^n в зависимости от температуры для системы $xLi_2O \cdot (1-x)SiO_2$, мол. %: а) $x = 33$; б) $x = 50$; в) $x = 60$; Маркерами показаны экспериментальные данные спектроскопии комбинационного рассеивания [39].

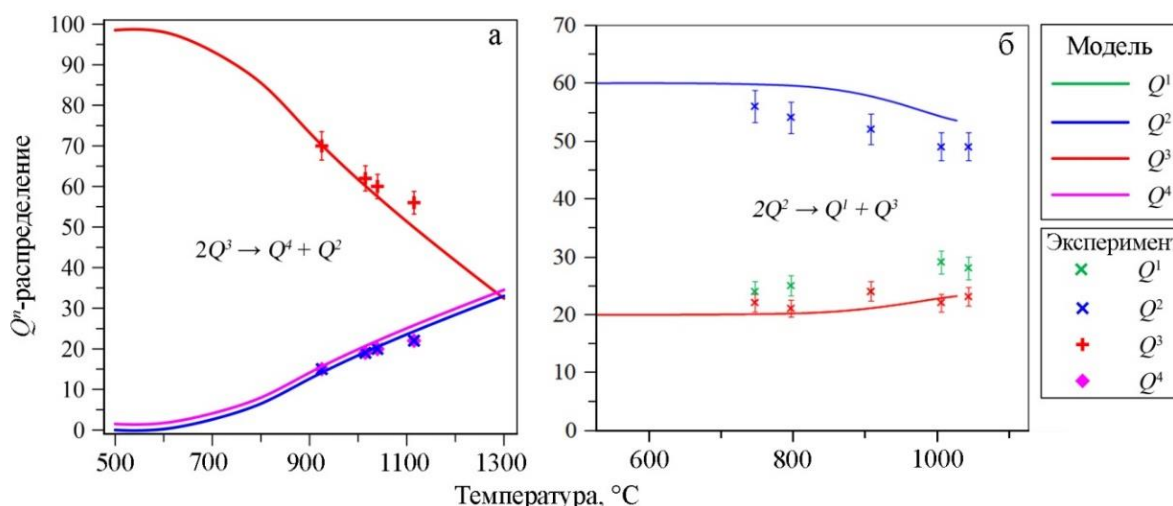
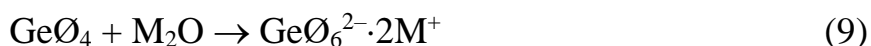
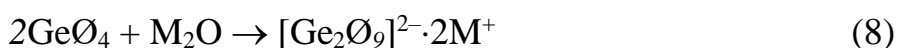


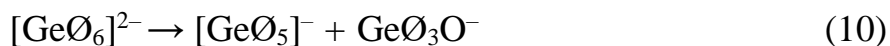
Рисунок 14. Результаты моделирования структуры расплава состава 33K₂O–67SiO₂ (а) и 50K₂O–50SiO₂ (б) в зависимости от температуры. Точки – экспериментальные данные КР [40], линии – результаты моделирования.

В шестой главе представлены результаты физико-химического моделирования бинарных щелочно-германатных систем. Литературный обзор показал, что по термодинамическим данным щелочных германатов имеется не так много работ, как по силикатам. Наиболее авторитетные издания ограничены данными по стандартным теплоемкостям и энтропиям метагерманатов лития, натрия и калия [41]. В связи с этим, входные данные, необходимые для физико-химического моделирования германатных систем оценивались регрессионным методом при 25 °С [42], а температурные зависимости теплоемкостей – методом инкрементов [43]. В список составляющих, использованных в моделировании германатного расплава, входят GeO₂, 0,5M₂Ge₂O₅, M₂GeO₃, 0,5M₆Ge₂O₇ и M₄GeO₄, где М = Li, Na, К. Кроме того, при формировании модели учтены термодинамические характеристики соединений M₂Ge₈O₁₇ и M₄Ge₉O₂₀ для описания структурных единиц, содержащих ⁵¹Ge и ⁶¹Ge, соответственно.

На рисунке 15а, б показаны итоговые распределения структурных единиц, рассчитанные при 20 °С (а) и 1100 °С (б) в системе K₂O–GeO₂. При добавлении оксида калия к GeO₂ наблюдаются образование ⁵¹Ge и ⁶¹Ge, что может быть проиллюстрировано реакциями (8–9).



Было установлено, что максимальные их количества приходятся на содержания 11 и 18 мол. % K₂O. Отмечено, что с увеличением температуры происходит перераспределение между структурными единицами, которое можно описать сдвигом равновесия реакции (10) в сторону образования пятикоординированных атомов германия ⁵¹Ge и структурных единиц Q³.



Было показано соответствие результатов моделирования структуры системы K₂O–GeO₂ с экспериментальными данными (Рисунок 15в, г) при изменении состава и температуры системы. При исследовании структуры системы Na₂O–GeO₂

методом физико-химического моделирования (рисунок 16) было определено ее качественное подобие калиевогерманатной. Однако, при увеличении температуры в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$, содержащей 20 мол. % оксида щелочного катиона, наблюдаются значительные увеличение количества структурных единиц Q^3 и уменьшение содержания шестикоординированных атомов германия $^{[6]}\text{Ge}$, что может означать значительное смещение равновесия реакции (10) вправо.

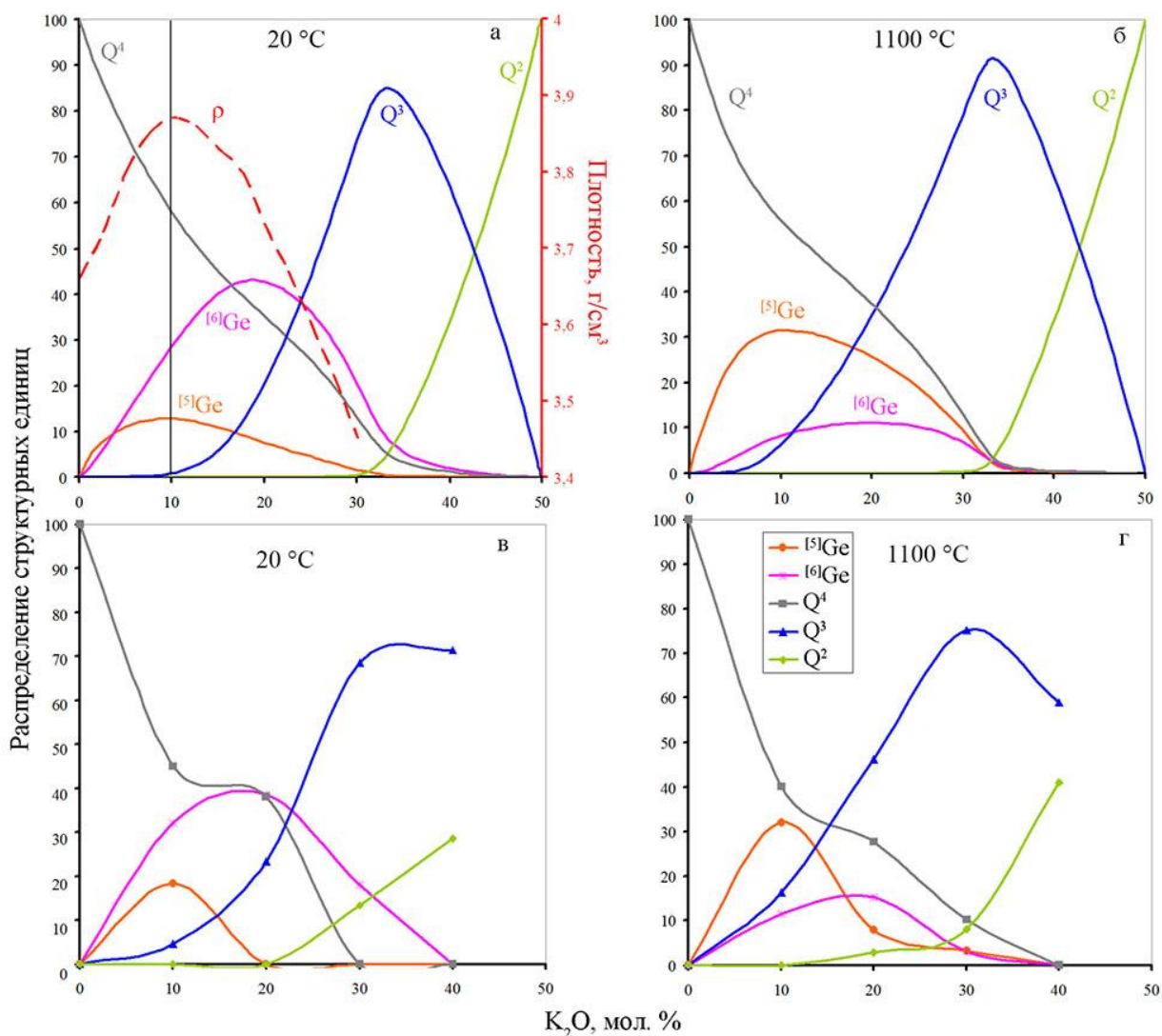


Рисунок 15. Моделирование распределения структурных единиц в системе $\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ при 20 (а) и 1100 (б) °С в сопоставлении с экспериментальными распределениями в стеклах (в) и расплавах (г).

На рисунке 17 приведено сопоставление результатов расчета распределения структурных единиц системы $\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ исходя из моделирования и эксперимента для стекол (а, б) и расплавов при 1100 °С (в, г), соответственно. Обнаружено, что в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ во всем диапазоне изученных составов высококоординированные атомы германия представлены преимущественно $^{[5]}\text{Ge}$. Выявлено, что в литиевогерманатной системе внедрение катиона-модификатора происходит преимущественно согласно реакции (8), тогда как в калиевогерманатной системе в большей степени реализуется механизм, описываемый реакцией (9).

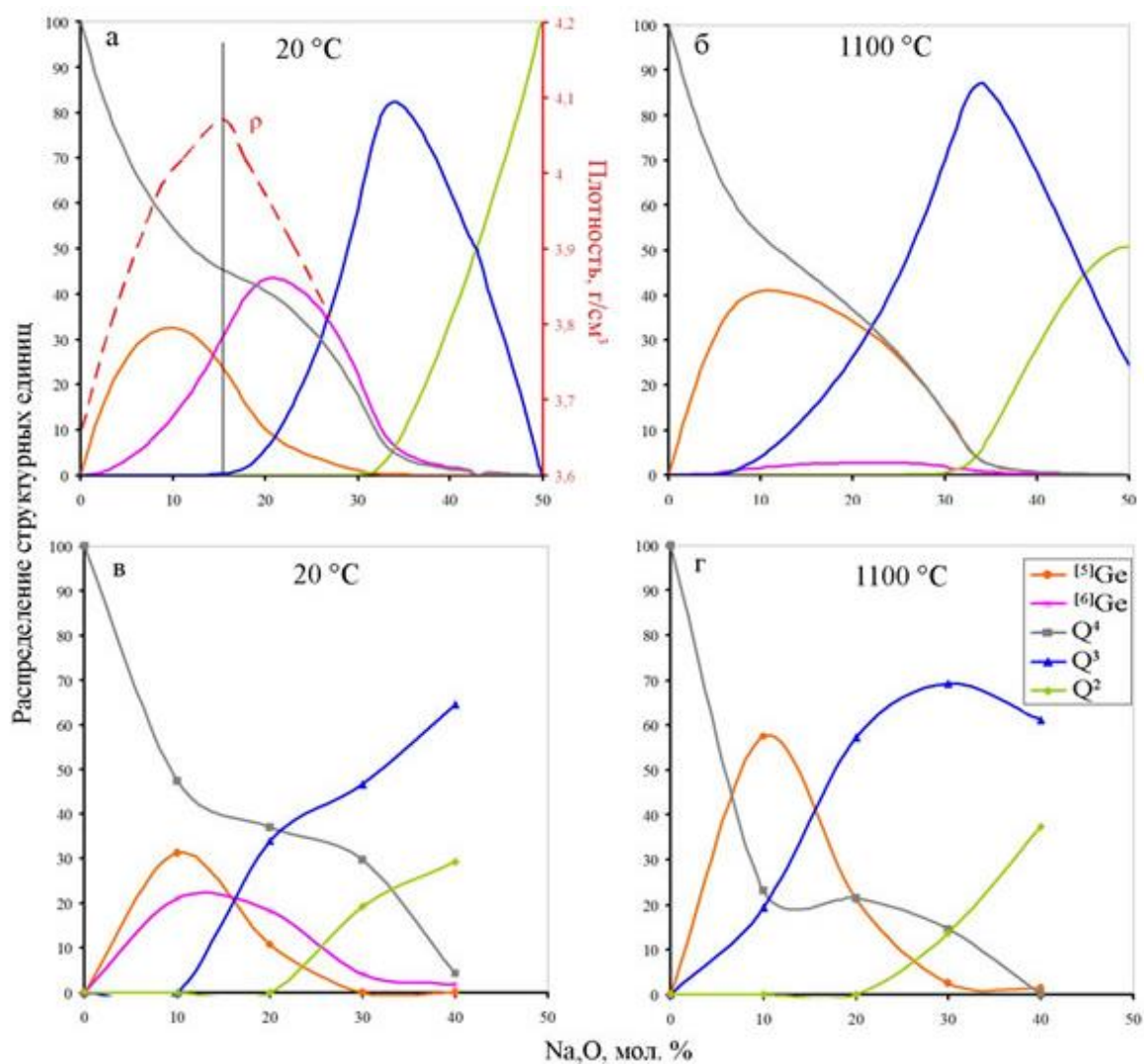


Рисунок 16. Моделирование распределения структурных единиц в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ при 20 (а) и 1100 (б) °С в сопоставлении с экспериментальными распределениями в стеклах (в) и расплавах (г).

Было показано, что «германатная аномалия», определяемая по перегибу в зависимости физико-химических свойств стекол от состава, может быть определена при физико-химическом моделировании. Положение максимума «германатной аномалии» зависит не только от содержания $^{[5]}\text{Ge}$ и $^{[6]}\text{Ge}$, но и наличия в системе немостиковых атомов кислорода $\text{Ge}-\text{O}^\cdot$. Очевидно, что положение максимума «германатной аномалии» зависит от типа катиона-модификатора и сдвигается с изменением температуры в сторону более кислых составов. Учет существования двух типов высококоординированных атомов германия в модели, позволил предложить новый механизм перестройки в германиево-кислородной сетке с увеличением содержания M_2O от 0 до 50 мол. % в системе $\text{M}_2\text{O}-\text{GeO}_2$.

В **седьмой главе** представлены результаты физико-химического моделирования полищелочных систем. На основе согласованной базы данных структурных единиц силикатных расплавов проведены расчеты структуры полищелочной системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ в зависимости от температуры и состава. На рисунке 18а показаны результаты исследования структуры стекла состава $(1-x)\text{K}_2\text{O} \cdot x\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$.

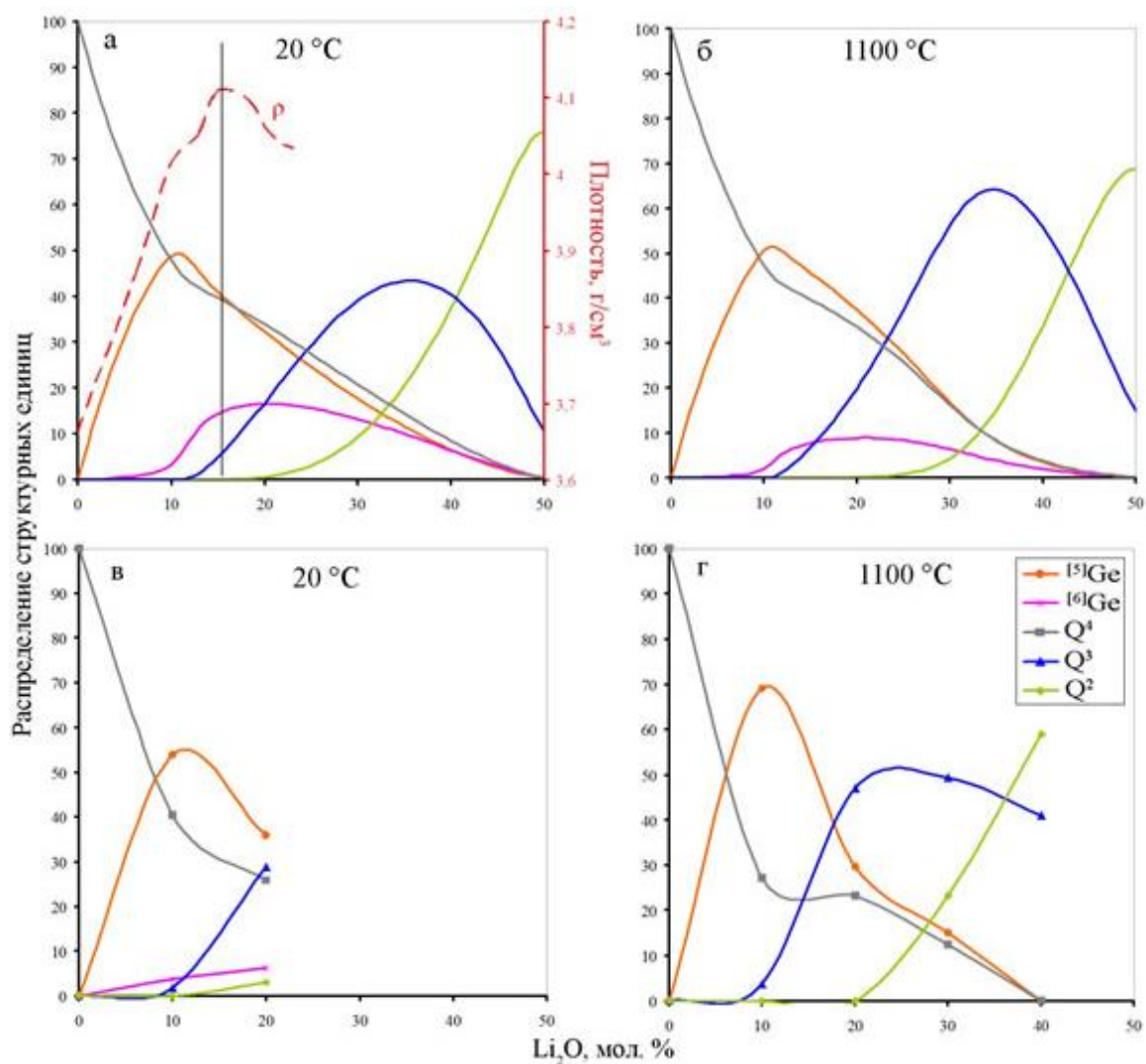


Рисунок 17. Моделирование распределения структурных единиц в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ при $20\text{ }^\circ\text{C}$ (а) и $1100\text{ }^\circ\text{C}$ (б) в сопоставлении с экспериментальными распределениями в стеклах (в) и расплавах (г).

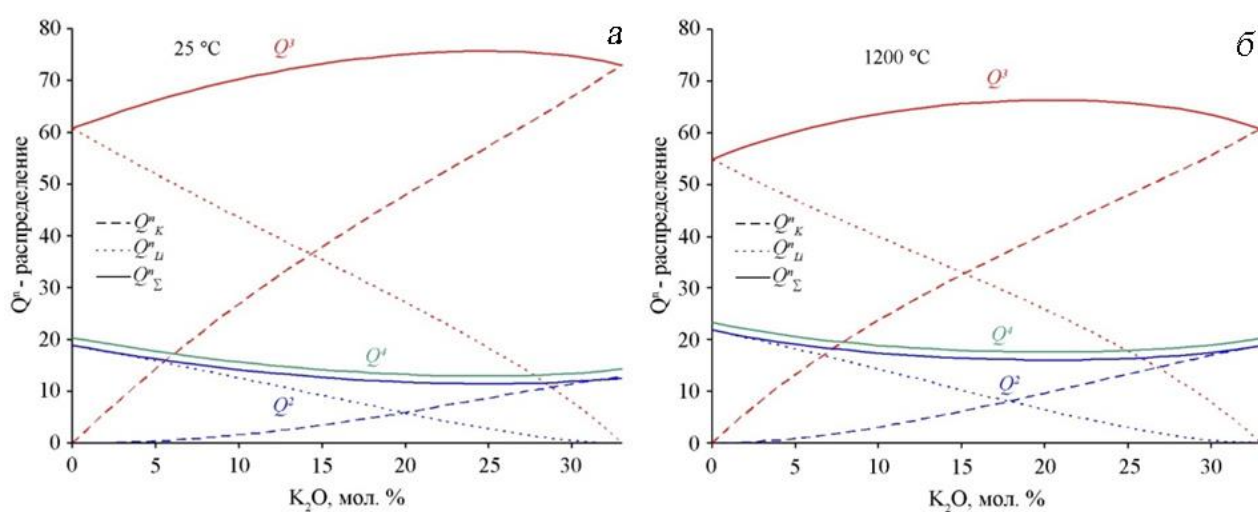


Рисунок 18. Распределение структурных единиц Q^2 , Q^3 , Q^4 в стекле (а) и расплаве (б) состава $33(\text{LiK})67\text{Si}$ в зависимости от содержания оксида калия.

Было отмечено, что содержания $Q^3(\text{Li})$ и $Q^3(\text{K})$ становятся равными при концентрации оксида лития около 15 мол. % в стекле, тогда как соотношение цепочечных структурных единиц, связанных с различными типами катионов $Q^2(\text{Li})/Q^2(\text{K})$ далеко от единицы и различается более чем в три раза в стекле данного состава. Из результатов моделирования было показано отклонение свойств полищелочного стекла от аддитивности. В том числе было замечено, что частицы Q^3 способны взаимодействовать с катионами-модификаторами в стеклообразующем расплаве при более низких температурах, чем T_g бинарных калиево- и литиво-силикатных стекол. Полученная нелинейная зависимость от состава Q^3 – единиц в большей степени, и Q^4 и Q^2 – единиц в меньшей степени, согласуется с данными Бодкера [44], который предположил, что с этим связано снижение температуры стеклования полищелочных стекол по сравнению с линейной корреляцией.

Также было показано, что максимум зависимости содержания структурных единиц Q^3 на рисунке 18а находится не в составе, содержащем равные концентрации двух ионов щелочи, а смещен в сторону калиевого стекла. Это, безусловно, является следствием обнаруженного ранее из результатов спектроскопии комбинационного рассеяния неравномерного распределения структурных единиц одного типа между катионами-модификаторами различной ионной силы. Данный результат послужил объяснением нелинейной зависимости электрического сопротивления полищелочного стекла, характеризующейся точкой перегиба, расположенной ближе к стеклу бинарного состава большего катиона.

Влияние температуры на полищелочной эффект был оценен из сопоставления структуры расплава и стекла трехкомпонентной системы $\text{K}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Расчет структуры полищелочного расплава состава 33(LiK)67Si (рисунок 18б) показал, что с увеличением температуры соотношение цепочечных $Q^2(\text{Li})/Q^2(\text{K})$ в точке равновесия слоистых структурных единиц стало равным 1.7, что говорит об увеличении беспорядка в системе и должно приводить к снижению полищелочного эффекта. Однако, зависимость суммарного количества Q^3 -единиц имеет по-прежнему нелинейное положительное отклонение, тогда как для распределения Q^4 и суммы Q^2 -единиц характерно отрицательное отклонение от аддитивности.

На рисунке 19а показано перераспределение структурных единиц Q^3 и Q^2 , происходящее при увеличении температуры в системе состава $16,5\text{Li}_2\text{O}\cdot 16,5\text{K}_2\text{O}\cdot 67\text{SiO}_2$. Обнаружено, что с увеличением температуры наблюдается разупорядочение системы. Изменения, происходящие при этом, можно описать сдвигом равновесия реакции (1) в правую сторону. Однако можно заметить, что при уменьшении температуры перераспределение первоначально происходит между калиевыми структурными единицами, что, очевидно, объясняется соотношениями величин $\Delta_f G(Q^2)$ и $\Delta_f G(Q^3)$ для литиевых и калиевых систем. Как только содержание структурных единиц $Q^3(\text{K})$ достигло своего максимума, а $Q^2(\text{K})$ – своего минимума, то начинается перераспределение между структурными единицами $Q^3(\text{Li})$ и $Q^2(\text{Li})$, координируемыми катионами лития. Очевидно, что от кинетических характеристик процесса охлаждения расплава будет зависеть результат дальнейших перестроек и, как следствие, структура и свойства получаемого стекла.

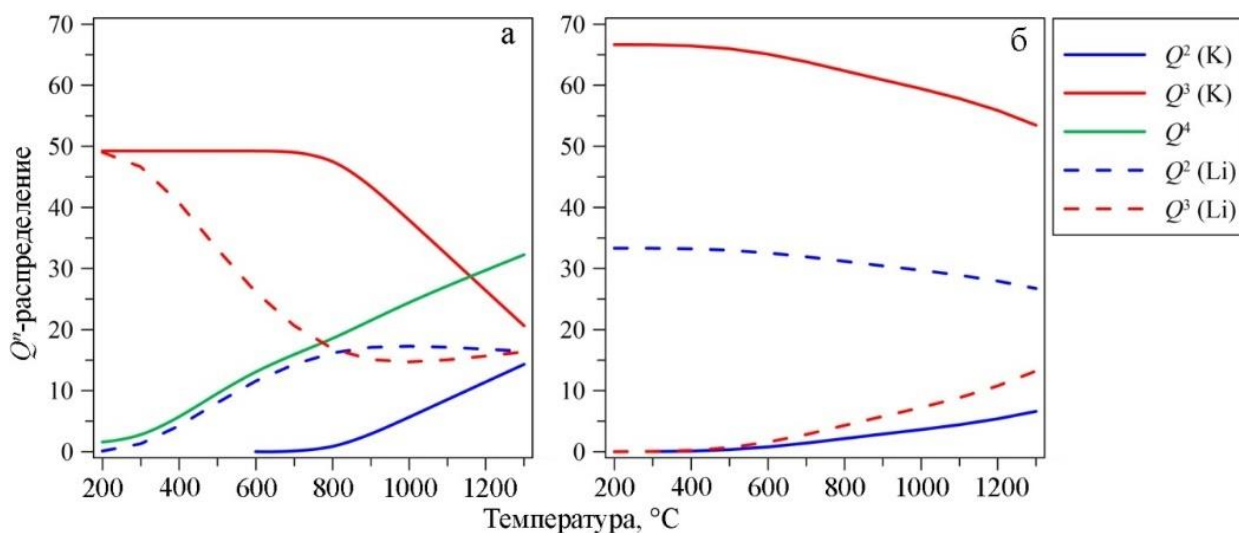
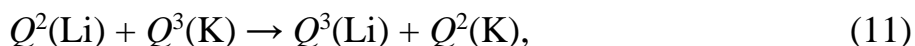


Рисунок 19. Распределение структурных единиц Q^2 (синие линии), Q^3 (красные линии) и Q^4 (зеленая линия) в расплавах составов $16,5\text{Li}_2\text{O}\cdot 16,5\text{K}_2\text{O}\cdot 67\text{SiO}_2$ (а) и $20\text{Li}_2\text{O}\cdot 20\text{K}_2\text{O}\cdot 60\text{SiO}_2$ (б) в зависимости от температуры (сплошная линия – калиевые структурные единицы, пунктирная – литиевые структурные единицы).

Результаты физико-химического моделирования структуры расплавов состава $20\text{Li}_2\text{O}\cdot 20\text{K}_2\text{O}\cdot 60\text{SiO}_2$ (далее $20\text{Li}20\text{K}60\text{Si}$) приведены на рисунке 19б. Поскольку известно, что стекла, содержащие 40 мол. % оксида щелочного металла содержат только Q^3 и Q^2 – единицы [9, 27], то процессы, происходящие в системе, не могут быть описаны реакциями (1) или (2). Структурные единицы Q^3 , координируемые катионами калия доминируют на всем температурном промежутке, тогда как Q^2 в основном связаны с катионами лития. С ростом температуры наблюдается перераспределение структурных единиц между катионами, а именно переходы $Q^3(\text{K}) \rightarrow Q^2(\text{K})$ и $Q^2(\text{Li}) \rightarrow Q^3(\text{Li})$. Подобная температурная зависимость распределения структурных единиц в расплаве состава $20\text{Li}20\text{K}60\text{Si}$ соответствует сдвигу равновесия реакции (11) вправо.



где $Q^n(\text{K})$, $Q^n(\text{Li})$ – структурные единицы, координированные катионами K^+ и Li^+ .

Перераспределение структурных единиц Q^2 и Q^3 между катионами K^+ и Li^+ в зависимости от соотношения $\text{K}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}$ и температуры расплава $20\text{Li}20\text{K}60\text{Si}$ представлено на рисунке 20. На этом же рисунке приведены гипотетические кривые, которые описывают полностью упорядоченное распределение щелочных катионов между структурными единицами Q^n с константой равновесия k близкой к нулю при 25 °С.

В данной системе при температуре 500 °С также наблюдается распределение катионов-модификаторов близкое к упорядоченному. Катионы более сильного основания (K^+) преимущественно занимают катионные позиции около структурных единиц Q^3 , а катионы более слабого основания (Li^+) – около структурных единиц Q^2 , что особенно отчетливо проявляется при составе $20\text{Li}20\text{K}60\text{Si}$. Это полностью согласуется с результатами экспериментальных исследований стекол системы $\text{K}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (см. главу 3), что свидетельствует, о корректности используемого нами термодинамического подхода. При увеличении температуры

поведение катионов-модификаторов изменяется: в катионном окружении структурных единиц Q^2 появляются катионы K^+ , а в катионном окружении структурных единиц Q^3 появляются катионы Li^+ . Концентрация структурных единиц $Q^2(K)$ и $Q^3(Li)$ увеличивается, а концентрация структурных единиц $Q^3(K)$ и $Q^2(Li)$ соответственно уменьшается с ростом температуры. Эти изменения направлены в сторону более случайного распределения катионов-модификаторов между структурными единицами Q^n , что соответствует уменьшению упорядоченности в изученной катионно-анионной силикатной системе с увеличением температуры. Из рисунка 20 видно, что при 1300 °С распределение катионов-модификаторов уже становится ближе к случайному, чем к упорядоченному. Из полученных результатов моделирования ясно, что величина отклонения физических свойств от линейного поведения зависит от разницы ионных потенциалов катионов, входящих в состав полищелочного стекла.

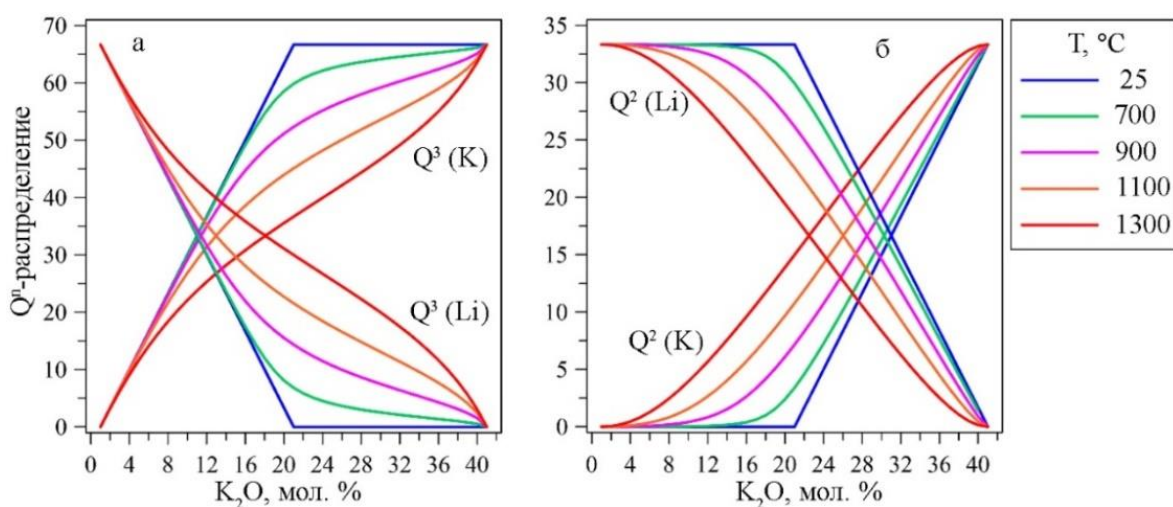


Рисунок 20. Распределение структурных единиц Q^3 (а) и Q^2 (б) в расплаве состава 40(Li, K)₂O·60SiO₂ в зависимости от состава при различных температурах.

Из проведенных расчетов был сделан вывод, что максимальные отклонения распределений структурных единиц от аддитивности для стекол и расплавов наблюдается в области составов с близкими содержаниями катионов-модификаторов. На рисунке 21 представлено распределение структурных единиц в стеклах состава $xLi_2O \cdot xNaO \cdot (100-2x)SiO_2$ в зависимости от содержания щелочного катиона. Здесь же можно увидеть как структурные единицы, координируемые отдельно катионами калия и лития (пунктирные линии), так и суммарное количество катионов типа Q^3 , Q^2 , Q^1 и Q^0 (сплошные линии). Можно заметить, что во всем диапазоне составов полищелочного стекла, содержащего катионы лития и натрия в равных количествах, линия, соответствующая содержанию структурных единиц $Q^3(Na)$, проходит значительно выше, чем $Q^3(Li)$. В то же время, линия, соответствующая содержанию структурных единиц $Q^2(Na)$, располагается ниже, чем $Q^2(Li)$. При этом формируются одни анионные группировки слоистого типа, сравнительно обогащенных натрием и другие – цепочечного типа, в которых аккумулируется в большей степени литий.

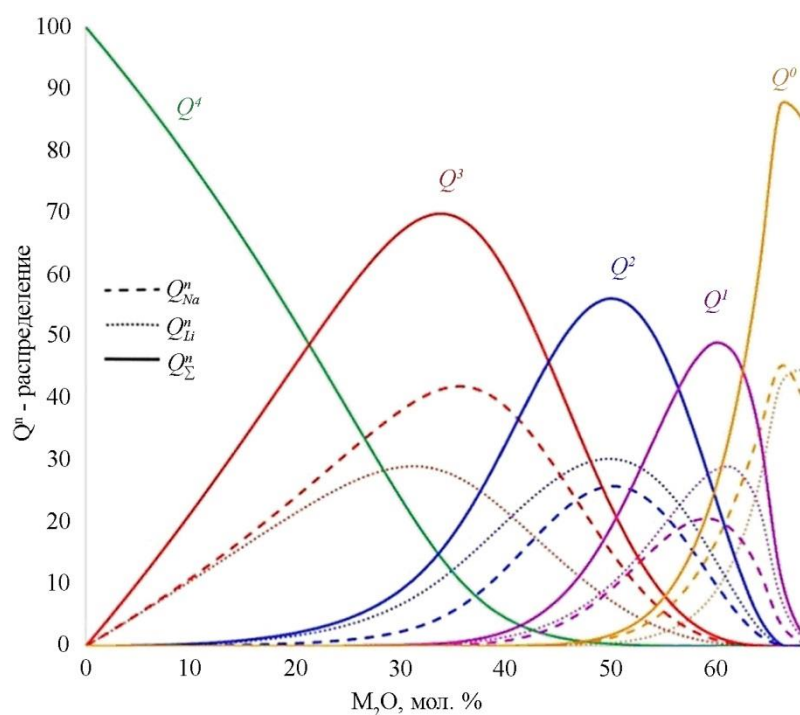


Рисунок 21. Распределение структурных единиц в стекле $x\text{Li}x\text{N}(100-2x)\text{S}$ в зависимости от суммарного содержания оксида щелочного катиона, где M_2O – сумма щелочных оксидов ($x\text{Li}_2\text{O} + x\text{Na}_2\text{O}$).

Исходя из этого, участки характеризуются различными пространственными и энергетическими характеристиками, что и приводит к различному распределению катионов-модификаторов между ними и объясняет зависимость диффузии и других динамических свойств в стекле от типа и соотношения катионов-модификаторов. Кроме того, было показано, что неравномерное распределения каналов по размеру в участках слоистого типа может стать причиной возникновения локальных деформаций в случае движения Na^+ , катионов-модификаторов более крупного размера, в пределах областей между структурными единицами типа $Q^2(\text{Li})$. Полученные данные объясняют способность матрицы демонстрировать хрупко-упругий отклик на возникающую деформацию из-за разницы в скорости миграции ионов и скорости перестройки стекляннй сети [45].

На рисунке 22 представлен результат расчета распределения структурных единиц различного типа в четырехкомпонентном стекле состава $x\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{K}_2\text{O} \cdot (100-3x)\text{SiO}_2$ в зависимости от состава. Учитывая, что радиусы трех катионов-модификаторов соотносятся как 1.5/1.9/2.4, можно предположить их неравномерное распределение между кремниево-кислородными структурными единицами различного типа. И действительно, исходя из результатов моделирования наблюдается повышенное содержание тетраэдров $Q^3(\text{K})$ по сравнению с $Q^3(\text{Na})$ и $Q^3(\text{Li})$.

На рисунке 23 приведены результаты расчетов структуры полищелочной системы в зависимости от состава при температурах 25, 700 и 1400 °C. Очевидно, что в стекле, содержащем в сумме 33 мол. % M_2O , общее количество Q^3 -единиц с ростом температуры начинает уменьшаться за счет уменьшения количества $Q^3(\text{Na})$,

тогда как содержание структурных единиц $Q^3(\text{Li})$ относительно постоянно. Это соответствует и выводам из результатов спектроскопии комбинационного рассеяния (Глава 4), и из результатов физико-химического моделирования (Глава 6), где было отмечено, что поведение литиевосиликатных расплавов с изменением температуры отличается от поведения остальных щелочносиликатных систем. Противоположная ситуация отмечена при составе метасиликата (50 мол. % M_2O), где с ростом температуры общее количество цепочечных структурных единиц растет за счет роста количества $Q^2(\text{Li})$ в системе.

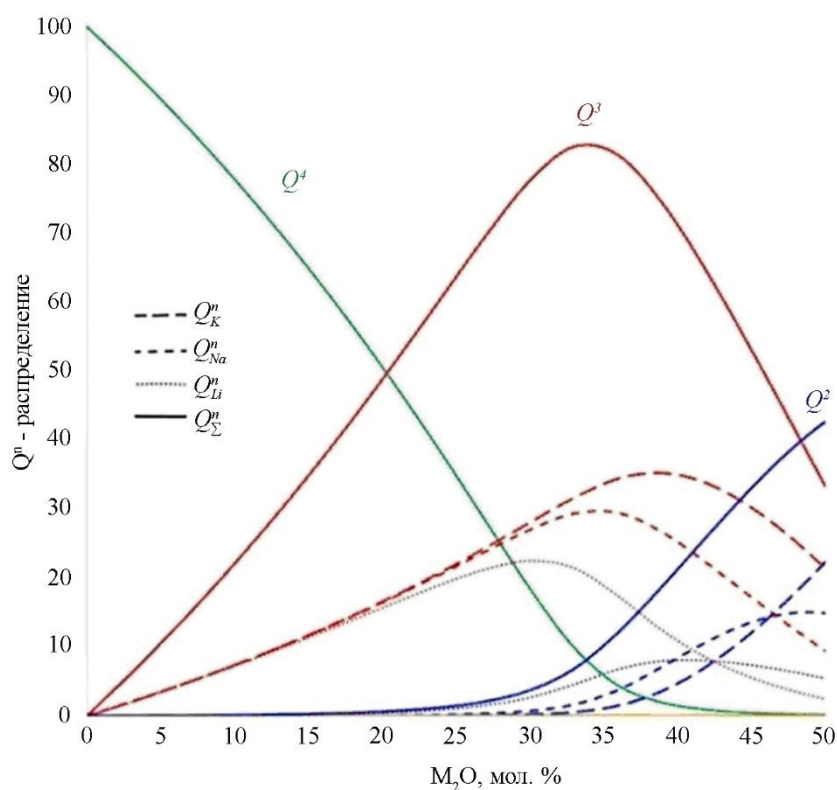


Рисунок 22. Распределение структурных единиц в полищелочном стекле состава $x\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{K}_2\text{O} \cdot (100-3x)\text{SiO}_2$, где M_2O – сумма щелочных оксидов $x\text{Li}_2\text{O} + x\text{Na}_2\text{O} + x\text{K}_2\text{O}$.

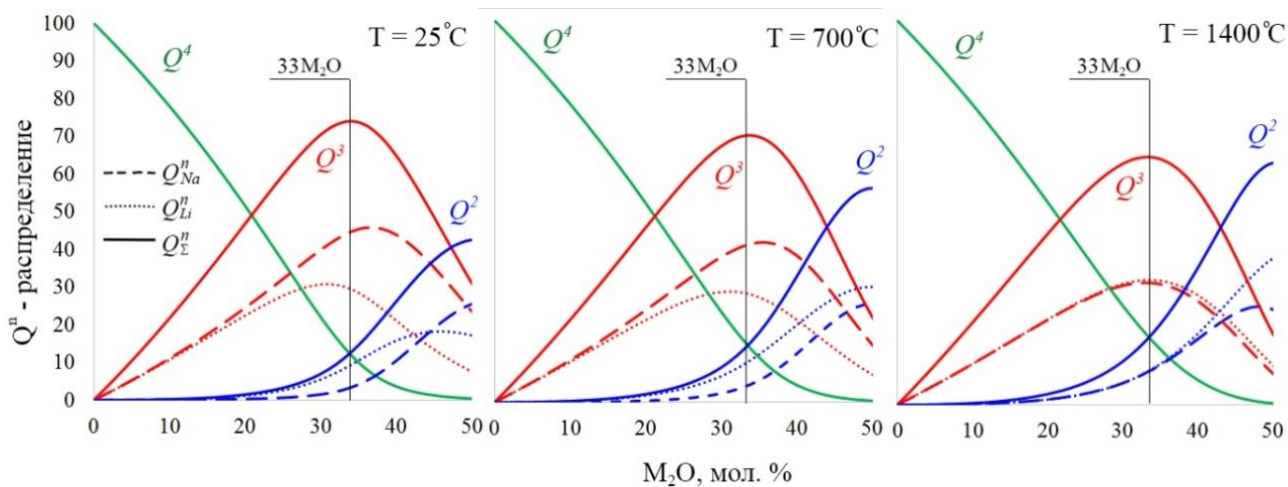


Рисунок 23. Распределение структурных единиц в стекле $x\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100-2x)\text{SiO}_2$, в зависимости от суммарного содержания оксида щелочного катиона, где M_2O – сумма щелочных оксидов $x\text{Li}_2\text{O} + x\text{Na}_2\text{O}$.

Таким образом, проведенные расчеты структуры силикатных расплавов и стекол, содержащих два или три щелочных металла, позволяют объяснить влияние химического состава на структуру и, как следствие, на зависимость полищелочного эффекта от типа катиона-модификатора и их концентраций. В ходе работы было обнаружено, что нестатистическое распределение щелочных катионов между кремниево-кислородными структурными единицами является причиной образования различных по размеру и характеристикам проводящих каналов в сетке стекла. Полученная из результатов моделирования интерпретация полищелочного эффекта позволяет объяснить экстремумы функции ионной проводимости и других динамических свойств. Отклонение от аддитивности распределения структурных единиц от соотношения катионов-модификаторов при их смешении является свидетельством того, что температура стеклования будет отклоняться от линейной корреляции с составом, как другие свойства, связанные со структурной релаксацией. Кроме того, физико-химическое моделирование структуры полищелочной системы показало, что причиной изменения проводимости при различных температурах является температурная зависимость способности различных катионов-модификаторов ассоциироваться с различными типами Q^n – тетраэдров.

На основе согласованной базы данных структурных единиц германатных расплавов было проведено физико-химическое моделирование структуры полищелочной системы $K_2O-Li_2O-GeO_2$. На рисунках 24–25 приведены результаты расчета распределения высококоординированных атомов германия между катионами-модификаторами K^+ и Li^+ в зависимости от состава и температуры в системе. Было показано, что катионы лития, связываются преимущественно с пятикоординированными атомами германия, что подтверждает наше предположение при обсуждении результатов спектроскопии комбинационного рассеяния (см. главу 4) и согласуется с выводами из главы 6. Кроме того, в стеклах составов 20(LK)G было обнаружено положительное отклонение от линейной зависимости общего содержания структурных единиц, содержащих ^{51}Ge , тогда как рассчитанное суммарное количество шестикоординированных атомов германия наоборот меньше статистически предполагаемого (рисунок 25). Подобное поведение говорит о значительном уменьшении значений T_g в полищелочном стекле данного состава по сравнению с линейной интерполяцией между T_g бинарных стекол 20LG и 20KG. Предположение согласуется с экспериментальными результатами, опубликованными в работе [46], посвященной исследованию полищелочных германатных стекол. Причина столь сильного отклонения очевидна из результатов физико-химического моделирования зависимости структуры от состава, и заключается в неравномерном распределении катионов-модификаторов между структурными единицами одного типа.

Увеличение температуры в системе 20(LK)G и переход стекло \rightarrow расплав, соответственно, приводит к росту содержания пятикоординированных атомов германия (оранжевые линии на рисунке 24б) и уменьшению суммарного количества $^{61}Ge(Li) + ^{61}Ge(K)$. Результаты расчетов согласуются с выводами из данных спектроскопии комбинационного рассеяния и сопоставимы с результатами моделирования структуры бинарных германатных систем. При этом не только ка-

тионы лития, но и катионы калия становятся преимущественно связанными с пятикоординированными атомами германия.

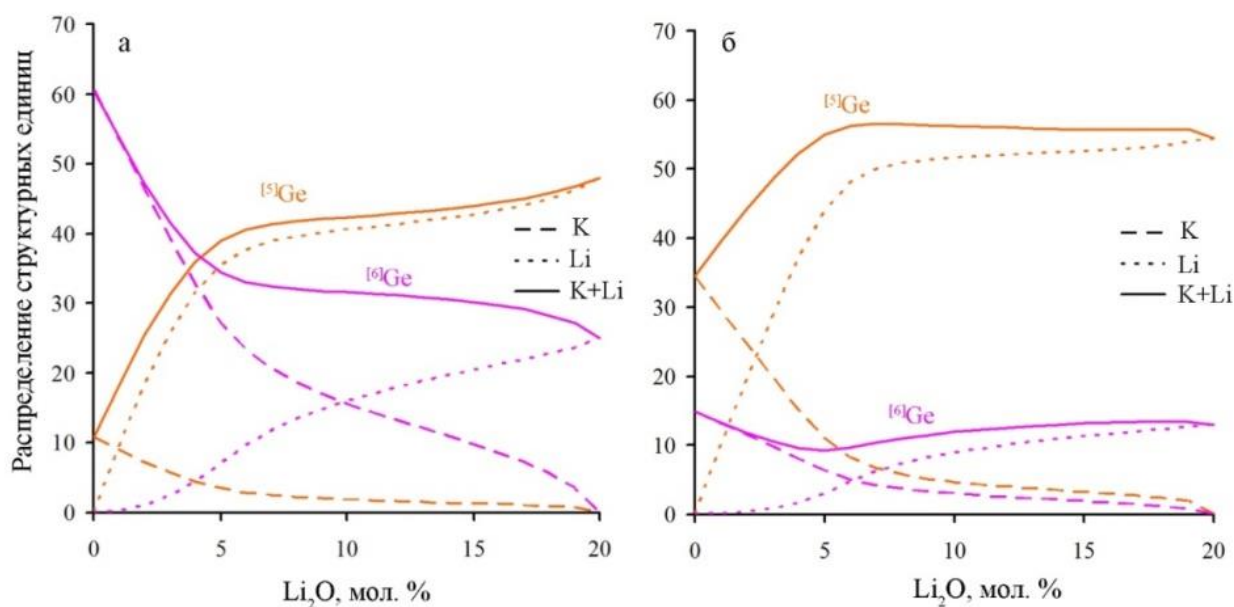


Рисунок 24. Распределение структурных единиц ^{51}Ge (оранжевые линии) и ^{61}Ge (лиловые линии) в стеклах (а) и расплавах (б) составов 20(LK)G в зависимости от содержания Li_2O (сплошная линия – калиевые структурные единицы, пунктирная – литиевые структурные единицы).

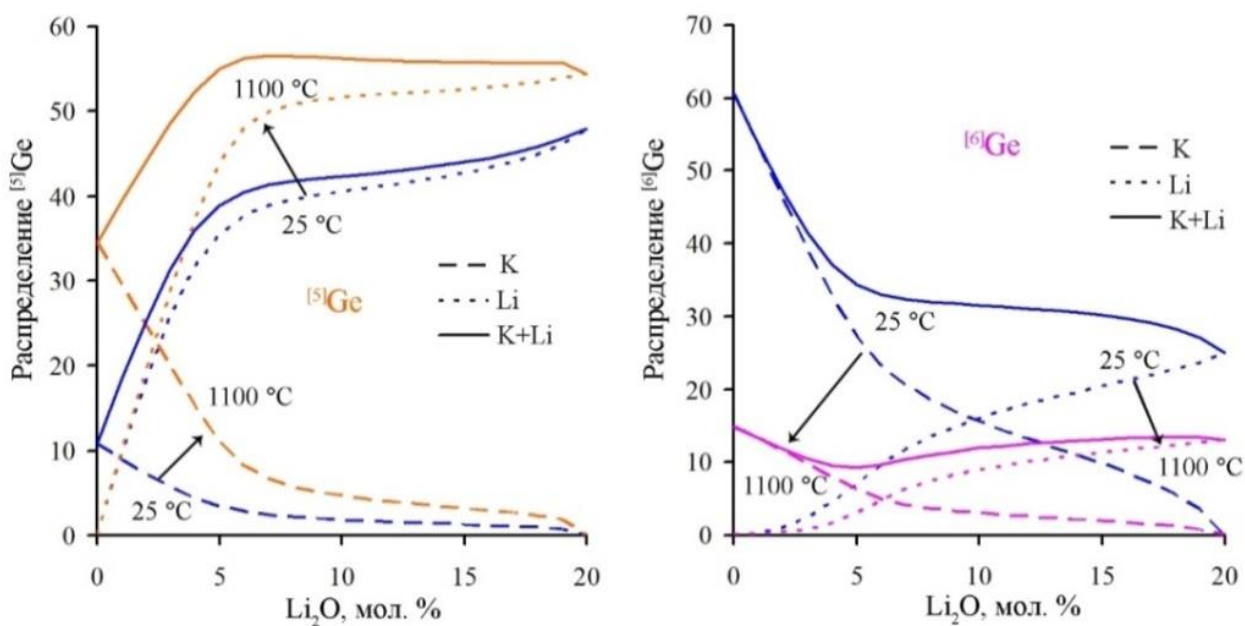


Рисунок 25. Распределение структурных единиц ^{51}Ge (а) и ^{61}Ge (б) в системе $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (20-x)\text{K}_2\text{O} \cdot 80\text{SiO}_2$ в зависимости от температуры (синие линии – распределения в стеклах, оранжевые и лиловые – в расплавах при 1100°C).

Для определения влияния температуры на «германатную аномалию» в щелочной системе было проанализировано распределение высококоординированных атомов германия в стеклах и расплавах 20(LiK)80Ge в зависимости от состава (рисунок 25). Обнаружено, что с ростом температуры одновременно происходит уменьшение координационного числа атома германия за счет перехода

$[^{61}\text{Ge} \rightarrow ^{51}\text{Ge}]$ и разрыв германиево-кислородной сетки с образованием Q^3 -единиц. Из чего выявлено, что в полищелочной системе, содержащей катионы калия и лития, на количественные характеристики германатной аномалии будут оказывать влияние не только общее их содержание, но и соотношение $\text{K}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}$.

Из проведенных расчетов следует, что количество немостиковых атомов кислорода в значительной степени зависит, как от температуры расплава, так и от типа катиона-модификатора. Это подтверждается, например, расчетами распределения структурных единиц, содержащих германиево-кислородные тетраэдры с одним мостиковым атомом кислорода Q^3 в зависимости от состава в системе $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (20-x)\text{K}_2\text{O} \cdot 80\text{SiO}_2$ (рисунок 26). Нелинейная зависимость распределения Q^3 от состава говорит о наличии полищелочного эффекта, который будет проявляться в нелинейной связанных со структурной релаксацией зависимости свойств от состава, в частности, T_g и вязкости. Кроме того, можно сказать, что проводящие свойства стекол и расплавов, будут иметь отклонение от линейности в связи с неравномерным распределением катионов различного диаметра между структурными единицами одного типа, которое особенно ярко выражено при составе около 13 мол. % Li_2O .

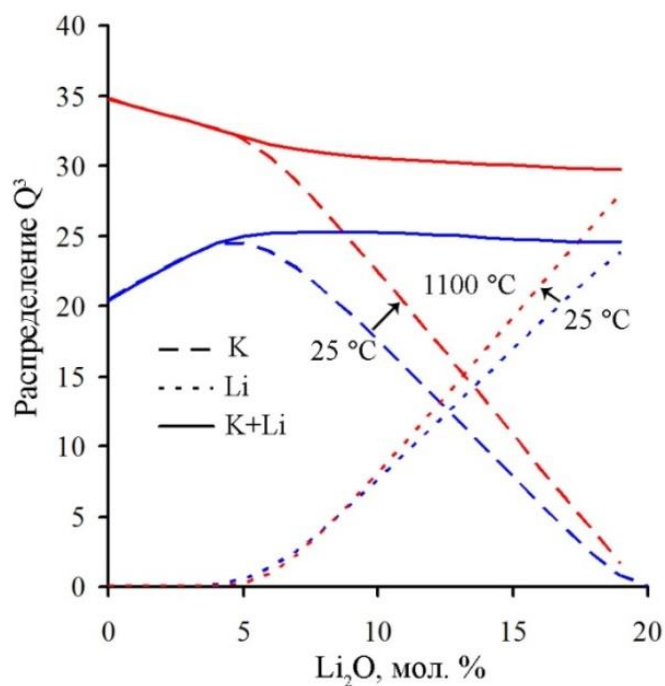


Рисунок 26. Распределение структурных единиц $Q^3(\text{Li})$ (мелкий пунктир) $Q^3(\text{K})$ (крупный пунктир) и их суммы Q^3 (сплошные линии) в зависимости от состава при $25\text{ }^\circ\text{C}$ (линии синего цвета) и при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ (линии красного цвета).

На рисунке 27 приведены результаты моделирования структуры расплавов трехкомпонентной системы, содержащей в сумме 30 мол. % оксида щелочного металла. Расчеты структуры расплавов данного состава показали, что при понижении температуры равновесие сдвигается в сторону образования энергетически выгодных катионно-анионных группировок. Это иллюстрируется перераспределением как структурных единиц Q^3 – типа, так и высококоординированных атомов германия между различными катионами в исследуемой системе при пере-

ходе расплав → стекло. При стекловании расплава равновесие реакции (10) сдвигается влево, причем в случае литиевогерманатной системы этот сдвиг наиболее заметен. Показана согласованность результатов расчета с данными спектроскопии комбинационного рассеяния, из которых следует, что при формировании литиево-германатных стекол и расплавов преобладает механизм формирования пятикоординированных атомов германия в составе анионного комплекса $[\text{Ge}_2\text{O}_9]^{2-} \cdot 2\text{Li}^+$, тогда как добавление оксида калия к оксиду германия способствует образованию $\text{GeO}_6^{2-} \cdot 2\text{K}^+$. Обнаруженные перераспределения структурных единиц, происходящие при стекловании расплавов состава 30(LK)G, объясняются чувствительностью модели трехкомпонентной системы к особенностям стеклообразующей системы исходя из химического состава и температуры.

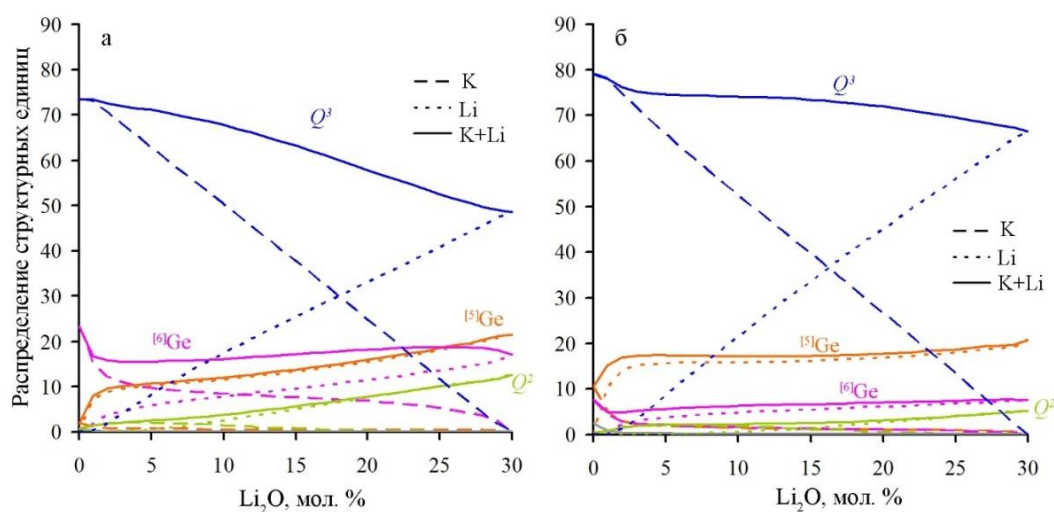


Рисунок 27. Распределение структурных единиц Q^3 , Q^2 , $^{[5]}\text{Ge}$ и $^{[6]}\text{Ge}$ в стеклах (а) и расплавах (б) составов 30(LK)G в зависимости от содержания Li_2O (крупный пунктир – калиевые структурные единицы, мелкий пунктир – литиевые структурные единицы, сплошная линия – их сумма).

Из проведенных расчетов следует, что отклонения от аддитивности динамических свойств полищелочных стекол и расплавов связаны с избирательностью катионов-модификаторов при распределении между структурными единицами различного типа. Величина отклонения физико-химических свойств (диффузии, например) от линейного поведения зависит от разницы ионных потенциалов катионов, входящих в состав полищелочного стекла. Происходящие перераспределения катионов-модификаторов между структурными единицами даже одного типа обнаружены при интерпретации результатов физико-химического моделирования полищелочной системы в зависимости от температуры. При остывании расплава наблюдается изменение структуры полищелочной системы, определяемое энергетическими факторами. При этом, если образующееся стекло рассматривать как объединение катионно-анионных участков различной морфологии, то проведенные исследования методом физико-химического моделирования позволяют определить их структуру. Так, например, структура полищелочного стекла, содержащего в сумме до 40 мол. % Li_2O и K_2O , сформирована структурными единицами типа Q^4 , Q^3 и Q^2 . Однако в силу того, что ионные потенциалы K^+ и Li^+ значительно различаются, условно цепочечные структурные мотивы

представляют из себя $\text{Li}^+\text{K}^+\text{Q}^2$ – комплексы, обогащенные катионами лития, тогда как слоистые структурные единицы можно обозначить, как $\text{Li}^+\text{K}^+\text{Q}^3$, содержащие с некоторым преобладанием катионы калия. Такой подход может быть объяснением уменьшения диффузии катионов при смешении щелочных катионов в стекле. Вероятно, в участках типа $\text{Li}^+\text{K}^+\text{Q}^2$ преобладают образованные катионами лития узкие каналы, которые забиваются массивными катионами калия при попытке продвинуться через них. И наоборот, более крупные каналы, образованные катионами калия в областях типа $\text{Li}^+\text{K}^+\text{Q}^3$, хоть и преобладают на участках такого типа, но не могут обеспечить большей диффузии катионов, чем в бинарном стекле.

Исходя из вышесказанного, можно утверждать, что в рамках данной структурной модели, лежащей между двумя крайностями – кристаллитной теорией и моделью случайной сетки – вполне уместно говорить о среднем порядке в стекле, предложенном Гаскеллом [47]. Зависимость от состава свойств, связанных со структурной релаксацией, таких как вязкости и температуры стеклования, объясняется неравномерным распределением катионов-модификаторов между структурными единицами одного типа. Как следствие, способность полищелочного расплава находиться в жидком состоянии ниже линии ликвидуса бинарных систем, определяемая по отклонению от линейности зависимости суммарного количества структурных единиц одного типа, но координированных различными катионами-модификаторами, говорит о значительном влиянии среднего порядка в полищелочных системах на эти свойства. При этом образование в расплавах участков, характеризующихся различными пространственными и энергетическими характеристиками, приводит к различному распределению катионов-модификаторов между ними и объясняет зависимость диффузии и других динамических свойств от типа и соотношения катионов-модификаторов. Полученные результаты объясняют, в частности, почему с увеличением доли щелочных катионов в стекле наблюдается уменьшение вязкости, что должно приводить к увеличению проводимости, однако полищелочной эффект приводит к снижению электропроводности. Полученные по итогам моделирования выводы согласуются с данными экспериментов [48], на основании которых была показана необходимость отдельного рассмотрения влияния смешения щелочных катионов на вязкость и на электропроводность.

Таким образом, на основе разработанного метода исследования оксидных систем проведено физико-химическое моделирование структуры и поведения полищелочных расплавов $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ в зависимости от температуры и состава. Показано, что физико-химическое моделирование методом минимизации энергии Гиббса, успешно применяемое для описания особенностей строения полищелочных силикатных и германатных систем, объясняет зависимость их свойств от типов катионов-модификаторов и соотношения их концентраций в системе. Показано, что распределение катионов-модификаторов разного типа среди силикатных и германатных анионных группировок различной степени полимеризации при высоких температурах является в значительной степени случайным. При понижении температуры распределение упорядо-

чивается в соответствии с представлениями о кислотно-основном взаимодействии в расплавах. В полищелочных силикатных стеклах наблюдается направленное упорядочение распределения катионов-модификаторов различного типа между слоистыми и цепочечными структурными единицами, тогда как в германатных - между высококоординированными атомами германия $^{[5]}\text{Ge}$ и $^{[6]}\text{Ge}$. Данный процесс во многом определяет пути и особенности стеклования, которые в дальнейшем влияют на физико-химические свойства материалов.

Необходимо отметить, что все расчеты структуры стекол и расплавов, содержащих два и более катиона-модификатора, были получены только на основе моделей бинарных систем. То есть для моделей трех- и четырехкомпонентных систем этап корректировки с учетом данных из спектроскопии комбинационного рассеяния не проводился. Таким образом, достаточным условием для создания физико-химической модели полищелочного стекла (расплава) стала сформированная база данных термодинамических характеристик структурных единиц, полученная при корректировке бинарных щелочносиликатных и щелочногерманатных моделей по экспериментальным данным.

Выводы.

Разработан метод комплексного исследования структуры оксидных стеклообразующих расплавов, включающий в себя расчет количественного распределения структурных единиц из данных высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния света и физико-химическое моделирование структуры расплавов методом минимизации свободной энергии Гиббса с последующей корректировкой моделей на основе экспериментальных данных. Применение этого метода в процессе исследования силикатных и германатных расплавов привело к следующим результатам.

1. Уточнена интерпретация спектров комбинационного рассеяния щелочно-силикатных стекол и расплавов с учетом второй координационной сферы атомов кремния. Определены распределения концентраций структурных единиц в зависимости от температуры и состава, рассчитаны константы равновесия реакций между ними. Показано, что в силикатных стеклах и расплавах, содержащих 33, 50 и 60 мол. % Li_2O наблюдается увеличенное содержание Q^2 -структурных единиц по сравнению с системами $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. В полищелочных силикатных стеклах наблюдается неравномерное распределение катионов-модификаторов различного типа между Q^n -структурными единицами.

2. Проведена интерпретация спектров комбинационного рассеяния света щелочно-германатных стекол и расплавов с учетом второй координационной сферы атомов германия, определены основные структурные единицы, существующие в германатных системах, закономерности их распределения в зависимости от температуры и состава. Показано, что стекла и расплавы, содержащие в качестве катиона-модификатора литий, характеризуются меньшим значением соотношения структурных единиц Q^3/Q^2 по сравнению со стеклами и расплавами, содержащими натрий и калий. В полищелочных германатных стеклах имеет место упорядоченное распределение катионов-модификаторов различного типа между

структурными единицами, содержащими атомы ^{51}Ge и ^{61}Ge .

3. Проведено физико-химическое моделирование структуры расплавов систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ методом минимизации свободной энергии Гиббса с помощью программного комплекса «Селектор-С». Следствием корректировки моделей на основе результатов высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния света являются поправки термодинамических характеристик структурных единиц силикатных расплавов. Сформированная база данных силикатных расплавов и физико-химические модели на ее основе позволили рассчитать закономерности распределения структурных единиц Q^n и определить особенности их взаимодействий. Определены диапазоны составов и температур, в пределах которых расчетные результаты коррелируют с данными спектроскопии комбинационного рассеяния света в пределах погрешности.

4. Метод, разработанный для силикатных расплавов, применен для исследования стекол и расплавов щелочно-германатных систем. Методом физико-химического моделирования структуры расплавов $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ определены диапазоны существования структурных единиц, содержащих ^{41}Ge , ^{51}Ge и ^{61}Ge . Показано, что ключевым фактором, определяющим характер проявления «германатной аномалии», является не только изменение координационного числа атомов германия, но и локальные взаимодействия анионных группировок и щелочных катионов. Формирование физико-химической модели структуры германатного расплава с учетом двух типов высококоординированного атома германия позволяет установить зависимость положения экстремумов на зависимостях физико-химических свойств германтных стекол от типа катиона-модификатора, а также однозначно определить роль немостиковых атомов кислорода в характере «германатной аномалии».

5. Физико-химическое моделирование структуры полищелочных расплавов систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ проведено на основе базы данных структурных единиц силикатных и германатных расплавов. Рассчитаны распределения основных структурных группировок, характер которых определяет полищелочной эффект в смешанных системах, а также его зависимость от состава и температуры. Определена роль отклонения от аддитивности зависимостей распределения структурных единиц, а также неравномерного распределения катионов-модификаторов различного типа между ними в наблюдаемом полищелочном эффекте. Показано, что с ростом температуры полищелочной эффект уменьшается в связи с увеличением степени неупорядоченности в системе при переходе стекло – расплав. Анализ результатов физико-химического моделирования в сопоставлении с имеющимися экспериментальными данными позволяет сделать вывод о перспективности созданного метода для исследования сложных оксидных стекол и расплавов, их структуры и свойств в зависимости от состава и внешних условий.

Список использованной литературы

1. Di Martino, D. Vibrational spectra and structure of alkali germanate glasses / D. Di Martino, L. F. Santos, A. C. Marques, R. M. Almeida // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2001. – Vol. 293, No. 1. – P. 394–401.

2. Henderson, G. S. Germanium coordination and the germanate anomaly / G. S. Henderson, H. M. Wang // *European Journal of Mineralogy*. – 2002. – Vol. 14, No. 4. – P. 733–744.
3. Murthy, M. K. Some physical properties of alkali germanate glasses / M. K. Murthy, J. Ip // *Nature*. – 1964. – Vol. 201, No. 4916. – P. 285–286.
4. Mysen, B. Structure and property concepts / B. Mysen, P. Richet // *Silicate glasses and melts* (second edition). Elsevier, 2019. – P. 109–141.
5. Роусон, Г. Неорганические стеклообразующие системы / Г. Роусон; – М.: Изд. Мир, 1970. – 312 с.
6. Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов / Ed. А. Г. Власов, В. А. Флоринская. – М.: Химия, 1972. – Vol. – 304 p.
7. Furukawa, T. Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. IV. Alkali–silico–germanate glasses / T. Furukawa, W. B. White // *Journal of Chemical Physics*. – 1991. – Vol. 95, No. 2. – P. 776–784.
8. Mysen, B. O. Relations between the anionic structure and viscosity of silicate melts - a Raman spectroscopic study / B. O. Mysen, D. Virgo, C. M. Scarfe // *American Mineralogist*. – 1980. – Vol. 65, No. 7–8. – P. 690–710.
9. Maekawa, H. The structural groups of alkali silicate glasses determined from ²⁹Si MAS-NMR / H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura, T. Yokokawa // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1991. – Vol. 127, No. 1. – P. 53–64.
10. Schramm, C. M. ²⁹Si Magic angle spinning NMR study on local silicon environments in amorphous and crystalline lithium silicates / C. M. Schramm, B. H. W. S. De Jong, V. E. Parziale // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1984. – Vol. 106, No. 16. – P. 4396–4402.
11. Malfait, W. J. Quantitative Raman spectroscopy: High-temperature speciation of potassium silicate melts / W. J. Malfait, V. P. Zakaznova-Herzog, W. E. Halter // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2007. – Vol. 353, No. 44–46. – P. 4029–4042.
12. McMillan, P. F. Vibrational spectroscopy of silicate melts / P. F. McMillan, G. H. Wolf // *Reviews in Mineralogy*. Volume 32. 1995. – P. 247–316.
13. Mysen, B. O. Structure of silicate melts at high temperature: In-situ measurements in the system BaO-SiO₂ to 1669 °C / B. O. Mysen, J. D. Frantz // *American Mineralogist*. – 1993. – Vol. 78, No. 7-8. – P. 699–709.
14. Harbrecht, B. K₂Ge₈O₁₇: Structure determination, optical properties, phase transition / B. Harbrecht, J. Kushauer, H. J. Weber // *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*. – 1990. – Vol. 27. – P. 831–843.
15. Kamitsos, E. I. Raman and infrared structural investigation of xRb₂O•(1-x)GeO₂ glasses / E. I. Kamitsos, Y. D. Yiannopoulos, M. A. Karakassides, G. D. Chryssikos, H. Jain // *Journal of Physical Chemistry*. – 1996. – Vol. 100, No. 28. – P. 11755–11765.
16. Hoppe, U. The change of the Ge–O coordination number in potassium germanate glasses probed by neutron diffraction with high real-space resolution / U. Hoppe, R. Kranold, H. J. Weber, A. C. Hannon // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1999. – Vol. 248, No. 1. – P. 1–10.
17. Кунина, О. С. Моделирование структуры и расчет коэффициентов диффузии стекол состава (x)Na₂O–(1-x)GeO₂ методом молекулярной динамики / О. С. Кунина, Э. М. Кольцова // *Фундаментальные исследования*. – 2012. No. 9. – С. 157–161.
18. Michaelis, V. K. ⁷³Ge solid-state NMR of germanium oxide materials: Experimental and theoretical studies / V. K. Michaelis, S. Kroecker // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – Vol. 114, No. 49. – P. 21736–21744.
19. Takeuchi, Y. ⁷³Ge NMR spectroscopy of organogermanium compounds / Y. Takeuchi, T. Takayama // *Annual Reports on NMR Spectroscopy*. – 2004. – Vol. 37. – P. 155–200.
20. Bychinskii, V. A. Extrapolation of thermodynamic functions in calculation of phase equilibria by the Gibbs energy minimization method / V. A. Bychinskii, A. A. Tupitsyn, K. V. Chudnenko, A. V. Mukhetdinova, S. V. Fomichev, V. A. Krenev // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2013. – Vol. 58, No. 10. – P. 1197–1202.
21. Karpov, I. K. Modeling chemical mass-transfer in geochemical processes:

- Thermodynamic relations, conditions of equilibria and numerical algorithms / I. K. Karpov, K. Chudnenko, D. Kulik // *American Journal of Science*. – 1997. – Vol. 297. – P. 767–806.
22. Чудненко, К. В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения / К. В. Чудненко; – Новосибирск: Гео, 2010. – 287 с.
23. Тупицын, А. А. Подготовка термодинамических свойств индивидуальных веществ к физико-химическому моделированию высокотемпературных технологических процессов / А. А. Тупицын, А. В. Мухетдинова, В. А. Бычинский, Н. А. Корчевин; – Иркутск: Иркутский государственный университет, 2009. – 303 с.
24. Chase, M. W. JANAF Thermochemical Tables / M. W. Chase, J. L. Curnutt, A. T. Hu, H. Prophet; – Washington, 1985. – 926 p.
25. Вуков, В. Н. High-temperature device for registration of raman spectra of melts / V. N. Вуков, А. А. Осипов, V. N. Anfilogov // *Melts (Rasplavy)*. – 1997. – Vol. 4. – P. 28–31.
26. Анфилогов, В. Н. Силикатные расплавы - расплавленные полиэлектролиты / В. Н. Анфилогов, И. Б. Бобылев // *Геохимия*. – 1980. – Т. 9. – С. 1298–1307.
27. Анфилогов, В. Н. Силикатные расплавы / В. Н. Анфилогов, В. Н. Быков, А. А. Осипов; – М.: Наука, 2005. – 357 с.
28. Iwamoto, N. Structure of rapidly quenched $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ glasses / N. Iwamoto, N. Umesaki, M. Tsatsumisago, T. Minami // *Transactions of JWRI*. – 1988. – Vol. 17, No. 2. – P. 89–99.
29. Иванова, Т. Н. Структура германатных стекол и расплавов по данным колебательной спектроскопии / диссертация... кандидата химических наук: 02.00.04; Ин-т металлургии УрО РАН. – Екатеринбург, 2013. – 145 с.
30. Verweij, H. The structure of lithium, sodium and potassium germanate glasses, studied by Raman scattering / H. Verweij, J. H. J. M. Buster // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1979. – Vol. 34, No. 1. – P. 81–99.
31. Henderson, G. S. The structure of glasses along the $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2$ join / G. S. Henderson, M. E. Fleet // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1991. – Vol. 134, No. 3. – P. 259–269.
32. Mochida, N. Raman spectroscopic study of the structure of the binary alkali germanate glasses / N. Mochida, K. Sakai, K. Kikuchi // *Journal of the Ceramic Association, Japan*. – 1984. – Vol. 92. – P. 164–172.
33. Wang, H. M. The germanate anomaly: Is the presence of five- or six-fold Ge important? / H. M. Wang, G. S. Henderson // *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B*. – 2005. – Vol. 46. – P. 377–380.
34. Mernagh, T. P. Temperature dependence of Raman spectra of the quartz- and rutile-types of GeO_2 / T. P. Mernagh, L.-g. Liu // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 1997. – Vol. 24, No. 1. – P. 7–16.
35. Зюбин, А. С. Квантово-химический расчет колебательных спектров структурных фрагментов в стеклообразных SiO_2 и GeO_2 / А. С. Зюбин, С. А. Дембовский, О. А. Кондакова // *Физика и химия стекла*. – 1997. – Т. 23, No. 1. – С. 434–443.
36. Galeener, F. L. The Raman spectra of defects in neutron bombarded and Ge-rich vitreous GeO_2 / F. L. Galeener // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1980. – Vol. 40, No. 1-3. – P. 527–533.
37. Koroleva, O. N. The structure of potassium germanate glasses as revealed by Raman and IR spectroscopy / O. N. Koroleva, M. V. Shtenberg, T. N. Ivanova // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2019. – Vol. 510. – P. 143–150.
38. Koroleva, O. N. Structure of $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ melts as a function of composition: in situ Raman spectroscopic study / O. N. Koroleva, V. N. Anfilogov, A. Shatskiy, K. D. Litasov // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2013. – Vol. 375. – P. 62–68.
39. Koroleva, O. N. The structure of lithium silicate melts revealed by high-temperature Raman spectroscopy / O. N. Koroleva // *Spectroscopy Letters*. – 2017. – Vol. 50, No. 5. – P. 257–264.
40. Королева, О. Н. Термодинамическое моделирование и спектроскопия комбинационного рассеяния силикатных расплавов / диссертация... кандидата химических наук: 02.00.04; Институт металлургии УрО РАН. – Екатеринбург, 2009. – 154 с.

41. Термические константы веществ: справочник / Ed. В. П. Глушко; – 2. – М.: ВИНТИ, 1981. – Т. 10. ч. 2. – 441 с.
42. Штенберг, М.В. Расчет энтальпии образования, стандартной энтропии и стандартной теплоемкости щелочных и щелочно-земельных германатов / М. В. Штенберг, В. А. Бычинский, О. Н. Королева, Н. М. Коробатова, А. А. Тупицын, С. В. Фомичев, В. А. Кренев // Журнал неорганической химии. – 2017. – Т. 62, No. 11. – С. 1468–1473.
43. Mostafa, A. T. M. G. Prediction of heat capacities of solid inorganic salts from group contributions / A. T. M. G. Mostafa, J. M. Eakman, M. M. Montoya, S. L. Yarbrow // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 1996. – Vol. 35. – P. 343–348.
44. Bødker, M. S. Mixed Alkali Effect in Silicate Glass Structure: Viewpoint of ^{29}Si Nuclear Magnetic Resonance and Statistical Mechanics / M. S. Bødker, R. E. Youngman, J. C. Mauro, M. M. Smedskjaer // The Journal of Physical Chemistry B. – 2020. – Vol. 124, No. 45. – P. 10292–10299.
45. Belostotsky, V. Defect model for the mixed mobile ion effect revisited: An importance of deformation rates / V. Belostotsky // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2010. – Vol. 356, No. 3. – P. 129–131.
46. Ashton-Patton, M. M. Properties of mixed alkali germanate glasses / PhD; Alfred university. – New York, 2008. – 240 p.
47. Гаскелл, Ф. Х. Структура простых стекол. Беспорядок или порядок – дебаты продолжаются / Ф. Х. Гаскелл // Физика и химия стекла. – 1998. – Т. 24, No. 3. – С. 266–277.
48. Greaves G. N. A structural basis for ionic diffusion in oxide glasses / G. N. Greaves, S. J. Gurman, C. R. A. Catlow, A. V. Chadwick, S. Houde-Walter, C. M. B. Henderson, B. R. Dobson // Philosophical Magazine A. – 1991. – Vol. 64, No. 5. – P. 1059–1072.

Список публикаций автора

Научные статьи, опубликованные в журналах Scopus, WoS, RSCI:

1. **Koroleva, O.N.** Melts and glasses of the $\text{K}_2\text{O-GeO}_2$ system: Physicochemical modelling with correction based on the results of Raman spectroscopy/ **O.N. Koroleva**, M.V. Shtenberg, V.A. Bychinskii // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2022. – Vol. 594. – P. 121795.
2. **Koroleva, O.N.** Thermodynamic modelling of $\text{M}_2\text{O-SiO}_2$ (M – Li, Na, K) melts as applying to mixed alkali systems / **O.N. Koroleva**, V.A. Bychinsky, A.A. Tupitsyn // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2021. – Vol. 571. – P. 121065.
3. Shtenberg, M.V. Evaluation of thermodynamic properties of alkaline borogermanates and germanosilicates using the regression analysis method / M.V. Shtenberg, **O.N. Koroleva**, V.A. Bychinsky, A.A. Tupitsyn // International Journal of Thermodynamics. – 2020. – Vol. 23. – P. 252–258.
4. Korobatova, N.M. Structural variations of germanosilicate glasses with change in modifier cation type or Ge/Si ratio / N.M. Korobatova, **O.N. Koroleva** // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2020. – Vol. 237. – № 8. – P. 118361.
5. Коробатова, Н.М. Структура стекол системы $\text{K}_2\text{O-SiO}_2\text{-GeO}_2$ по данным спектроскопии КР и ИК / Н.М. Коробатова, М.В. Штенберг, **О.Н. Королева** // Физика и химия стекла. – 2020. – Т. 46. – № 3. – С. 250–257.
6. **Koroleva, O.N.** In situ Raman spectroscopy of $\text{K}_2\text{O-GeO}_2$ melts / **O.N. Koroleva**, A.A. Osipov // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2020. – Vol. 531. – № 3. – P. 119850.
7. **Koroleva, O.N.** Vibrational spectroscopy and density of $\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ glasses depending on B/Ge ratio / **O.N. Koroleva**, M.V. Shtenberg, R.T. Zainullina, S.M. Lebedeva, L.A. Nevolina // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2019. – Vol. 21. – P. 12676–12684.
8. **Koroleva, O.N.** The structure of potassium germanate glasses as revealed by Raman and IR spectroscopy / **O.N. Koroleva**, M.V. Shtenberg, T.N. Ivanova // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2019. – Vol. 62. – № 11. – P. 1464–1468.
9. **Koroleva, O.N.** Structure of glasses of the $\text{Li}_2\text{O-K}_2\text{O-GeO}_2$ system: Raman spectroscopic data / **O.N. Koroleva**, N.M. Korobatova, M.V. Shtenberg, T.N. Ivanova // Geochemistry Int. – 2019. – Vol. 57. – № 3. – P. 331–340.

10. Shtenberg, M.V. Calculating thermodynamic properties of alkali borogermanates and germanosilicates / M.V. Shtenberg, V.A. Bychinskii, **O.N. Koroleva**, N.M. Korobatova // Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry. – 2018. – Vol. 10. – № 4. – P. 34–43.
11. Бычинский, В.А. Способы определения термодинамических характеристик компонентов, используемых в физико-химическом моделировании / В.А. Бычинский, **О.Н. Королева**, А.В. Ощепкова, М.В. Штенберг // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 5. – С. 48–56.
12. Штенберг, М.В. Расчет энтальпии образования, стандартной энтропии и стандартной теплоемкости щелочных и щелочно-земельных германатов / М.В. Штенберг, В.А. Бычинский, **О.Н. Королева**, Н.М. Коробатова, А.А. Тупицын, С.В. Фомичев, В.А. Кренев // Журнал неорганической химии. – 2017. – Т. 62. – № 11. – С. 1470–1475.
13. **Koroleva, O.N.** The structure of lithium silicate melts revealed by high-temperature Raman spectroscopy / **O.N. Koroleva** // Spectroscopy Letters. – 2017. – Vol. 50(5). – P. 257–264.
14. **Koroleva, O.N.** Methods for calculating and matching thermodynamic properties of silicate and borate compounds / **O.N. Koroleva**, M.V. Shtenberg, V.A. Bychinskii, A.A. Tupitsyn, K.V. Chudnenko // Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry. – 2017. – Vol. 9. – № 1. – P. 39–48.
15. **Королева, О.Н.** Высокотемпературная спектроскопия комбинационного рассеяния расплавов щелочных пиросиликатов / **О.Н. Королева**, Н.М. Коробатова // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 60. – № 11. – С. 1518–1521.
16. **Королева, О.Н.** Физико-химическая модель как метод расчета и согласования термодинамических свойств структурных единиц щелочно-силикатных расплавов / **О.Н. Королева**, В.А. Бычинский, А.А. Тупицын, М.В. Штенберг, В.А. Кренев, С.В. Фомичев // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 60. – № 9. – С. 1211–1217.
17. **Королева, О.Н.** Изучение кристаллических фаз системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ методами колебательной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа / **О.Н. Королева**, М.В. Штенберг, П.В. Хворов // Журнал неорганической химии. – 2014. – Т. 59. – № 3. – С. 402–405.
18. **Koroleva, O.N.** Raman spectroscopy of the structures of $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ and $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ melts / **O.N. Koroleva**, T.N. Ivanova // Russian Metallurgy (Metally). – 2014. – Vol. 2014. – № 2. – P. 140–146.
19. **Koroleva, O.N.** Structure of $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ melts as a function of composition: in situ Raman spectroscopic study / **O.N. Koroleva**, V.N. Anfilogov, A. Shatskiy, K.D. Litasov // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2013. – Vol. 375. – P. 62–68.
20. Bychinskii, V.A. Specifics of representation of thermodynamic functions in the method of thermodynamic potential minimization / V.A. Bychinskii, A.A. Tupitsyn, **O.N. Koroleva**, K.V. Chudnenko, S.V. Fomichev, V.A. Krenev // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2013. – Vol. 58. – № 7. – P. 824–829.
21. **Королева, О.Н.** Влияние соотношения $R = [\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ на структуру стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / **О.Н. Королева**, Л.А. Шабунина // Журнал общей химии. – 2013. – Т. 83. – № 2. – С. 184–190.
22. **Королева, О.Н.** Структуры $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ расплавов по данным спектроскопии комбинационного рассеяния / **О.Н. Королева**, Т.Н. Иванова // Расплавы. – 2013. – № 6. – С. 76–84.
23. **Koroleva, O.N.** Raman spectroscopy of sodium silicates and germanates / **O.N. Koroleva**, T.N. Ivanova // Mineralogical Magazine. – 2011. – Vol. 75. – P. 1224.
24. Быков, В.Н. Спектроскопия комбинационного рассеяния боросиликатных и германосиликатных стекол и расплавов / В.Н. Быков, Т.Н. Иванова, **О.Н. Королева** // Расплавы – 2011. – № 1. – С. 38–42.
25. Bykov, V.N. Thermodynamic simulation of the behavior of network-modifying cations in multicomponent silicate melts / V.N. Bykov, **O.N. Koroleva** // Geochemistry International. – 2010. – Vol. 48. – № 11. – P. 1128–1130.
26. **Koroleva, O.N.** Raman spectroscopy of germanate and germanosilicate glasses and melts

/ **O.N. Koroleva**, V.N. Bykov, T.N. Ivanova // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2010. – Vol. 74. – № 11. – Sup. 1. A533.

27. Быков, В.Н. Структура силикатных расплавов по данным спектроскопии комбинационного рассеяния и термодинамического моделирования / В.Н. Быков, **О.Н. Королева**, А.А. Осипов // *Геохимия*. – 2009. – № 11. – С. 1138–1145.

Публикации в сборниках материалов и тезисов конференций:

1. **Королева, О.Н.** Структура германатного расплава по данным термодинамического моделирования / **О.Н. Королева** // Тезисы докладов ВЕСЭМПГ-2021. – Москва. – 2021. – С. 59.

2. Korobatova, N.M. Raman and IR spectroscopy of Na₂O-SiO₂-GeO₂ system / N.M. Korobatova, M.V. Shtenberg, T.N. Ivanova, **O.N. Koroleva** // *Minerals: Structure, Properties, Methods of Investigation. Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences*. – Springer. – 2020. – P. 95–100.

3. **Королева, О.Н.** Исследование полищелочных силикатных и германатных систем методами КР и термодинамического моделирования / **О.Н. Королева**, Н.М. Коробатова // *Материалы X Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования» (Екатеринбург, 27-31 мая 2019 г.)*. – Екатеринбург. – 2019. – С. 132–133.

4. **Королева, О.Н.** Термодинамическая модель щелочносиликатного расплава / **О.Н. Королева**, М.В. Штенберг, А.А. Тупицын, В.А. Бычинский // *Материалы Всероссийской конференции с международным участием «Современные направления развития геохимии» (Иркутск, 18-23 сентября 2017 г.)*. – Иркутск. – 2017. – С. 152.

5. **Королева О.Н.** Исследование щелочно-борогерманатных стекол методами колебательной спектроскопии / **О.Н. Королева**, Т.Н. Иванова, Н.М. Коробатова, Г.Г. Кориневская, М.В. Штенберг // *Материалы Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии*. – Москва. – 2016. – С. 84.

6. **Koroleva, O.N.** Structure of multialkali glassforming systems / **O.N. Koroleva**, N.M. Korobatova, T.N. Ivanova, M.V. Shtenberg // *The 8th International Siberian Early Career GeoScientists Conference: Proceeding of the Conference (13-24 June 2016, Novosibirsk, Russia)*. – IGM SB RAS, IPPG SB RAS. – NSU: Novosibirsk. – 2016. – P. 153–154.

7. **Koroleva, O.N.** Effect of modifier cation on multialkali germanate glasses structure / **O.N. Koroleva**, N.M. Korobatova, T.N. Ivanova // *Abstracts of the XII international conference “GeoRaman–2016”*, (Novosibirsk, June 9-15, 2016). – Novosibirsk. – 2016. – P. 107.

8. **Королева, О.Н.** Физико-химическая модель щелочно-силикатного расплава / **О.Н. Королева** // *Материалы III Международной научной Интернет-конференции: На стыке наук. Физико-химическая серия, в 2-т.* – Казань. – 2015. – Т. 1. – С. 171.

9. **Королева, О.Н.** Синтез стекол состава $x\text{GeO}_2 \times (100-x)\text{M}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, где $x = 0, 10, 20, 30$ мол.%, $M = \text{Li}, \text{Na}$ и K по стандартной методике шихты и золь-гель методом / **О.Н. Королева**, Т.Н. Иванова // *Материалы Региональной конференции «Инновационно-технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо-Западного Региона России»*. – Санкт-Петербург, – 2015.

10. **Королева, О.Н.** Роль лития в магматических расплавах / **О.Н. Королева**, Н.М. Коробатова // *Материалы XVII Российское совещание по экспериментальной минералогии*. – Новосибирск. – 2015. – С. 20.

11. **Королева, О.Н.** Структура кристаллических фаз системы Li₂O-SiO₂ по данным колебательной спектроскопии / **О.Н. Королева** // *Материалы XV Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение»*. – Санкт-Петербург. – 2014.

12. **Королева, О.Н.** Структура литиевосиликатных расплавов в зависимости от состава и температуры по данным спектроскопии КР и термодинамического моделирования / **О.Н. Королева**, Н.М. Коробатова // *Тезисы докладов ВЕСЭМПГ-2014*. – Москва. – 2014. – С. 40.

13. **Королева, О.Н.** Сопоставление структуры кристаллических фаз систем Li₂O-SiO₂ и

Na₂O-SiO₂ по данным Рамановской спектроскопии / **О.Н. Королева**, М.В. Штенберг // Материалы XVII Международного совещания по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов. – Екатеринбург. – 2014. – С. 79–80.

14. **Королева, О.Н.** Изучение системы Li₂O-SiO₂ методами спектроскопии КР и рентгенофазового анализа / **О.Н. Королева**, М.В. Штенберг, Н.М. Коробатова // Материалы VI Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования». – Екатеринбург. – 2014. – С. 46–48.

15. **Королева, О.Н.** Термодинамическое моделирование магнообразующих расплавов / **О.Н. Королева**, В.А. Бычинский, А.А. Тупицын, М.В. Штенберг // Материалы XIV Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ. – Казань. – 2014. – С. 226–228.

16. **Королева, О.Н.** Структура литиевосиликатной системы по данным спектроскопии КР и термодинамического моделирования / **О.Н. Королева** // Материалы Российской конференции с международным участием «Стекло: наука и практика». – г. Санкт-Петербург. – 2013. – С. 101–102.

17. **Королева, О.Н.** Термодинамика структурных единиц силикатного расплава / **О.Н. Королева**, А.А. Тупицын, В.А. Бычинский // Материалы XIX международной конференции по химической термодинамике в России. – Москва. – 2013. – С. 191.

18. **Королева, О.Н.** Моделирование распределения структурных единиц в калиевосиликатном расплаве в низкощелочной области / **О.Н. Королева**, А.А. Тупицын, М.В. Штенберг, В.А. Бычинский // Материалы V Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования». – Екатеринбург. – 2013. – С. 89–90.

19. **Королева, О.Н.** Термодинамическая модель силикатного расплава как метод согласования термодинамической базы данных силикатов / **О.Н. Королева** // X Международная научно-практическая конференция преподавателей, аспирантов и студентов ЮУрГУ. – Миасс. – 2013.

20. **Koroleva, O.N.** Physicochemical model of sodium silicate melts and thermodynamics of Q^n – species / **O.N. Koroleva**, A.A. Tupitsyn, V.A. Bychinskiy // International Conference on Materials Science and Technology. – Hong-Kong. – 2013.

21. **Королева, О.Н.** Термодинамическая модель литиевосиликатного расплава и термодинамика Q^n -единиц / **О.Н. Королева**, А.А. Тупицын, В.А. Бычинский, Н.М. Коробатова // Материалы IV Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования». – Екатеринбург. – 2012. – С. 164–166.

22. **Королева, О.Н.** Термодинамическая модель натриевосиликатного расплава как метод согласования базы данных / **О.Н. Королева**, А.А. Тупицын, В.А. Бычинский // Материалы всероссийского совещания (с участием иностранных ученых) «Современные проблемы геохимии». – Иркутск. – 2012. – С. 211–214.

23. **Королева, О.Н.** Зависимость степени полимеризации литиевосиликатного расплава от состава и температуры / **О.Н. Королева**, Н.М. Коробатова // Материалы международной школы по наукам о Земле имени профессора Л.Л. Перчука. – Одесса. – 2012. – С. 57–59.

24. **Koroleva, O.N.** Structure of silicate melts depending on modifier cation and temperature: experimental study / **O.N. Koroleva** // The 6th International Siberian Early Career GeoScientists Conference. – Novosibirsk. – 2012. – P. 17–18.

25. **Королева, О.Н.** Влияние соотношения $R = \text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ на структуру стекол системы Na₂O-B₂O₃-SiO₂ / **О.Н. Королева** // Материалы ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. – Москва. – 2012. – С. 45.

26. **Королева, О.Н.** Сопоставление структуры литиево- и натриевосиликатных расплавов в зависимости от состава и температуры / **О.Н. Королева** // Материалы ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. – Москва. – 2012. – С. 45–46.

27. **Koroleva, O.N.** Thermodynamic model of melt in the system Na₂O-SiO₂ / **O.N. Koroleva**, A.A. Tupitsyn, V.A. Bychinskiy // Abstracts of XVIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. – Samara. – 2011. – P. 169–170.

28. **Koroleva, O.N.** Thermodynamic modelling and high-temperature Raman spectroscopy of silicate melts / **O.N. Koroleva** // Materials of International Conference on the Chemistry of Glasses and Glass-Forming Melts. – Oxford. – 2011. – P. 32.

29. **Королева, О.Н.** Спектроскопия комбинационного рассеяния и рентгеноструктурный анализ литиевосиликатной системы / **О.Н. Королева**, П.В. Хворов // *Материалы XVII Международного совещания «Кристаллохимия, рентгенография и спектроскопия минералов - 2011»*. – Санкт-Петербург. – 2011. – С. 173–174.
30. **Королева, О.Н.** Структура литий-содержащих силикатных и германатных расплавов по данным спектроскопии комбинационного рассеяния / **О.Н. Королева**, Т.Н. Иванова // *Материалы XIII российской конференции “Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов”*. – Екатеринбург. – 2011. – С. 161–164.
31. **Королева, О.Н.** Экспериментальное исследование системы $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ в высокощелочной области / **О.Н. Королева** // *Материалы ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии*. – Москва. – 2011. – С. 39.
32. **Королева, О.Н.** Структура стекол системы $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ по данным спектроскопии комбинационного рассеяния / **О.Н. Королева**, Н.Г. Тюрнина, З.Г. Тюрнина // *Материалы III Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования»*. – Миасс. – 2011. – С. 187–188.
33. **Koroleva, O.N.** Raman spectroscopy of sodium silicates and germanates / **O.N. Koroleva**, T.N. Ivanova // *Abstract Goldschmidt 2011*. – Prague. – 2011. – P. 1224.
34. **Королева, О.Н.** Структура боросиликатных стекол по данным спектроскопии комбинационного рассеяния / **О.Н. Королева**, Л.А. Шабунина // *Материалы «Пятой Сибирской международной конференции молодых ученых по наукам о Земле»*. – Новосибирск. – 2010.
35. **Королева, О.Н.** Термодинамическое моделирование натриево-силикатных расплавов / **О.Н. Королева**, А.А. Тупицын, В.А. Бычинский // *Материалы «Пятой Сибирской международной конференции молодых ученых по наукам о Земле»*. – Новосибирск. – 2010.
36. **Королева, О.Н.** Структура боросиликатных стекол по данным колебательной спектроскопии / **О.Н. Королева**, Л.А. Шабунина, В.Н. Быков // *Материалы XVI Российского совещания по экспериментальной минералогии*. – Черногоровка. – 2010. – С. 214–215.
37. **Королева, О.Н.** Структура боросиликатных стекол по данным спектроскопии комбинационного рассеяния / **О.Н. Королева**, Л.А. Шабунина, В.Н. Быков // *Материалы II Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования»*. – Миасс. – 2010. – С. 210–211.