

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОЭКОЛОГИИ УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



Королева Ольга Николаевна

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

1.4.4 «Физическая химия»

Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Миасс – 2022

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ОБЗОР	13
1.1. Оксидные расплавы и стекла	13
1.2. Основные представления о структуре силикатных систем	25
1.3. Особенности структуры германатных расплавов и стекол	38
1.4. Исследования оксидных расплавов	56
1.4.1. Экспериментальные исследования структуры силикатных и германатных стекол и расплавов	56
1.4.2. Моделирование структуры оксидных систем	67
1.4.2.1. Классификация физико-химических моделей	74
1.4.2.2. Обзор моделей силикатных систем	89
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОКСИДНЫХ СТЕКОЛ И РАСПЛАВОВ	103
2.1. Выбор объектов исследования	103
2.2. Синтез образцов стекол	103
2.3. Высокотемпературная спектроскопия комбинационного рассеяния света	104
2.4. Физико-химическое моделирование на основе минимизации свободной энергии Гиббса	107
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ РАСПЛАВОВ И СТЕКОЛ ЩЕЛОЧНО-СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ	110

3.1. Спектроскопия комбинационного рассеяния света расплавов и стекол системы $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$	110
3.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния света расплавов и стекол системы $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$	129
3.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния света расплавов и стекол $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$	142
3.4. Спектроскопия комбинационного рассеяния света стекол системы $\text{Li}_2\text{O-K}_2\text{O-SiO}_2$	147
ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ РАСПЛАВОВ И СТЕКОЛ ЩЕЛОЧНО-ГЕРМАНАТНЫХ СИСТЕМ	151
4.1. Спектроскопия комбинационного рассеяния света расплавов и стекол системы $\text{K}_2\text{O-GeO}_2$	151
4.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния света расплавов и стекол системы $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2$	163
4.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния света расплавов и стекол системы $\text{Li}_2\text{O-GeO}_2$	174
4.4. Спектроскопия комбинационного рассеяния света стекол $\text{Li}_2\text{O-K}_2\text{O-GeO}_2$	183
ГЛАВА 5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЩЕЛОЧНО-СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ	195
5.1. Физико-химическое моделирование структуры расплавов системы $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$	199
5.2. Физико-химическое моделирование структуры расплавов системы $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$	205

5.3. Физико-химическое моделирование структуры расплавов системы $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$	210
ГЛАВА 6. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЩЕЛОЧНО-ГЕРМАНАТНЫХ СИСТЕМ	217
6.1. Термодинамические данные для моделирования структуры германатных расплавов	217
6.2. Физико-химическое моделирование структуры расплавов системы $\text{K}_2\text{O-GeO}_2$	227
6.3. Физико-химическое моделирование структуры расплавов системы $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2$	232
6.4. Физико-химическое моделирование структуры расплавов системы $\text{Li}_2\text{O-GeO}_2$	236
ГЛАВА 7. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИЩЕЛОЧНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ.....	253
7.1. Физико-химическое моделирование структуры расплавов системы $\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-SiO}_2$	253
7.2. Физико-химическое моделирование структуры расплавов системы $\text{Li}_2\text{O-K}_2\text{O-GeO}_2$	270
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	283
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	286

ВВЕДЕНИЕ

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 физико-химических 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 магнообразующих 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 автором 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 $^{[5]}Ge$ и $^{[6]}Ge$ – 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 $^{[5]}\text{Ge}$ и $^{[6]}\text{Ge}$ 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.

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.

Структура и объем работы

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

ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1.Оксидные расплавы и стекла

Основой оксидных расплавов являются оксиды кремния, германия, фосфора, бора и другие, при добавлении к которым некоторых металлов, образуются силикатные, германатные, фосфатные, боратные и другие стеклообразующие системы. Оксидные расплавы играют немалую роль, как в природных системах (магмы и продукты их кристаллизации), так и антропогенных (переработка добывающей промышленности, металлургия, материаловедение, стекольное производство и др.). Силикатные стекла являются предметом наибольшего интереса и детальных исследований уже более четырех тысяч лет. Доподлинно неизвестно, где и кто выплавил первое стекло, но археологические находки в Средней Азии позволяют датировать изделия шестнадцатым веком до нашей эры [5]. Силикатные стекла и расплавы, а также их свойства, изучаются до сих пор многими исследователями как экспериментально, так и теоретически. В отличие от силикатных, исследования структуры германатных стекол, в особенности расплавов, также рассматриваемых в данной работе, исключительно редкая находка в литературе. Поскольку это может быть связано как с особенностями их химического строения, так и с отсутствием методических подходов к их исследованию, то обзор литературных источников проводился именно в этих направлениях.

Признаком расплавленного состояния является легкость, с которой жидкость приспосабливается к любой форме. Причина, по которой текут жидкости – подвижность атомов, при этом известно заметное возрастание вязкости с понижением температуры, что можно объяснить количественно различными способами [6]. Если жидкость охлаждается ниже температуры ликвидуса, и при этом не происходит кристаллизации, вязкость в конечном итоге становится настолько высокой, что в масштабе времени эксперимента

течения не происходит. Жидкость превращается в стекло, то есть в твердое тело с неупорядоченным расположением атомов [7]. Любое вещество (неорганическое, органическое или металлическое, полученное любым способом), характеризующееся температурным интервалом перехода в стеклообразное состояние, является стеклом [8]. Также стекло определяют, как «аморфное твердое тело, не обладающее упорядоченной периодической атомной структурой и характеризующееся температурным интервалом перехода в стеклообразное состояние». Чтобы понять некоторые ключевые особенности и природу стекол, полезно начать с одной из самых известных диаграмм в науке о стекле: зависимости энтальпии от температуры, от точки плавления до абсолютного нуля (рисунок 1.1).

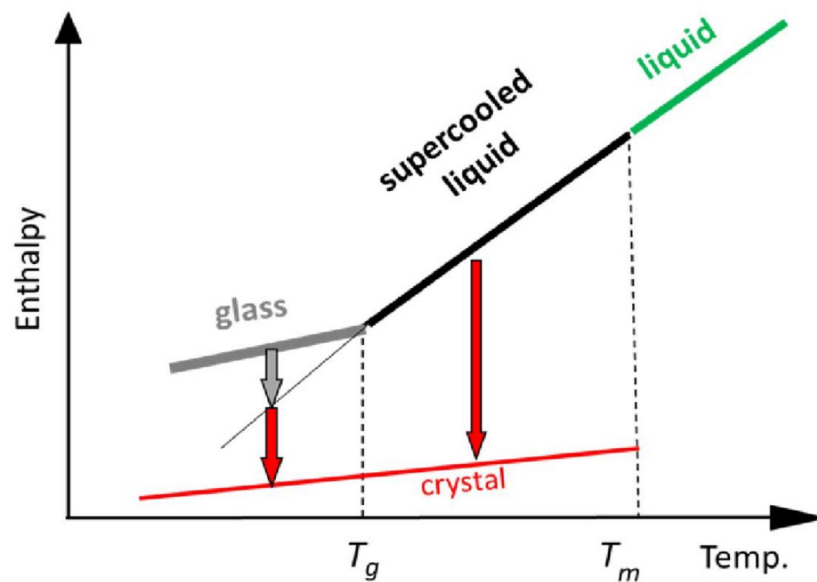


Рисунок 1.1. Схематическая зависимость энтальпии от температуры для стеклообразующего вещества, состоящая из четырех состояний: жидкость (L), переохлажденная жидкость (SCL), стекло (G) и кристалл (C) [9].

Различные области на рисунке 1.1 можно определить, как:

i. Равновесные термодинамически стабильные жидкости (L) существуют только выше температуры плавления или температуры ликвидуса, T_m . Они никогда не кристаллизуются.

ii. Переохлажденные жидкости (SCL) существуют между T_m и температурой стеклования, T_g . Они метастабильны, т. е. для зарождения кристаллов необходимо преодолеть термодинамический барьер, и они в конечном итоге кристаллизуются (красные стрелки) через определенное время;

iii. Стекла (G) существуют ниже температуры стеклования, T_g . Они термодинамически неустойчивы и спонтанно расслабляются в сторону переохлажденного жидкого состояния при любой ненулевой температуре (серая стрелка на рисунке 1.1). Стеклование происходит при T_g , температуре, при которой время эксперимента или наблюдения, аналогично среднему времени структурной релаксации SCL, τ_R . На пути нагрева стекло превращается в SCL при T_g . При любой положительной температуре, выше или ниже T_g , в течение достаточно длительного времени любой SCL или стекло расслабляются, а затем в конечном итоге кристаллизуются (стрелки на рисунке 1.1).

iv. Кристаллы (C) являются истинными твердыми телами с хорошо организованными атомными структурами, обладающими ближним, средним и дальним порядком, которые термодинамически стабильны ниже T_m .

Охлаждение ниже температуры плавления обычно приводит к тому, что вещество переходит в кристаллическое состояние с образованием протяженной структуры из периодически расположенных атомов. Кристаллизация сопровождается резким уменьшением энтальпии до величины, соответствующей энтальпии кристаллического состояния. При изменении одного из параметров равновесная система переходит в новое состояние равновесия. При этом происходит перестройка структуры жидкости, которая получила название структурная релаксация [10, 11]. При ступенчатом изменении температуры, термодинамические свойства и структура расплава переходят к новому состоянию равновесия не мгновенно, а в течение некоторого времени, которое называется временем структурной

релаксации (τ_R). При понижении температуры время структурной релаксации быстро увеличивается и соответственно скорость структурной релаксации уменьшается.

Значение температуры, при которой энтальпия будет отклоняться от равновесной кривой, зависит от вязкости жидкости. Поэтому охлаждение расплава с меньшей скоростью способствует тому, что энтальпийная кривая будет соответствовать равновесной кривой при более низкой температуре. В итоге будет происходить сдвиг интервала перехода расплав - стекло в низкотемпературный регион. При этом, энтальпия стекла, получаемого в области более низких температур, будет меньшей, чем энтальпия быстро закаленного стекла. Локальная структура стекла будет соответствовать той, которая характерна для жидкости, находящейся в состоянии равновесия при более низкой температуре, чем для быстро охлажденного стекла [8].

Если охлаждение расплава происходит со скоростью $q = \Delta T / \Delta t$, то при высоких температурах, где расплав ведет себя как жидкость, время структурной релаксации значительно меньше Δt ($\tau_R \ll \Delta t$), так что система успевает приходить в равновесие при изменении температуры. Диапазон температур ($\tau_R \approx \Delta t$) называется интервалом стеклования, который достаточно узок по температуре и описывается температурой стеклования (T_g). При дальнейшем снижении температуры в процессе охлаждения расплава скорость структурной релаксации становится настолько медленной ($\tau_R \gg \Delta t$), что структура не успевает перестраиваться и приходить в равновесное состояние, она «замораживается» и система будет иметь механические и термодинамические свойства твердого тела, т. е. стекла. В соответствии с этим «...стеклом называется аморфное, термодинамически нестабильное, но кинетически устойчивое вещество, образующееся в результате замораживания структуры жидкости при снижении ее температуры ...» [12].

Вещество в стеклообразном состоянии метастабильно, т. е. его внутренняя энергия выше, чем энергия соответствующего кристаллического вещества при тех же условиях, поэтому в стекле, в частности наблюдается тенденция к самопроизвольной кристаллизации. С.В. Немиловым стеклообразное состояние определено как «особое состояние жидкой фазы, обладающее способностью к постепенной стабилизации термодинамического потенциала (и всех свойств, зависящих от него) без изменения состава фазы» [13].

Другой важной концепцией, связанной с переохлажденными жидкостями, которая не очень хорошо известна в сообществе исследователей стекла, является предел стабильности жидкости или кинетическая спинодальная температура, T_{KS} [14]. Она определяется как температура, при которой среднее время релаксации τ_R переохлажденной жидкости равно среднему времени, необходимому для образования первого критического кристаллического ядра в переохлажденной жидкости. Сразу после первого события зарождения переохлажденная жидкость становится неустойчивой к кристаллизации, и рост кристаллов немедленно продолжится. Через некоторое время в зависимости от состава и температуры, он полностью кристаллизуется. При $T > T_{KS}$ среднее время релаксации SCL короче среднего времени зарождения кристалла, тогда как для $T < T_{KS}$ среднее время зарождения короче среднего времени релаксации. Эти два характерных момента времени изображены на рисунке 1.2. На пути **а** кривая среднего времени релаксации переохлажденной жидкости (пунктирная синяя линия) пересекает кривую времени зарождения кристаллов (красная линия) при T_{KS} , тогда как на пути **в** (синяя линия) они никогда не пересекаются. Оба пути теоретически возможны, но это все еще открытая проблема в науке о стекле.

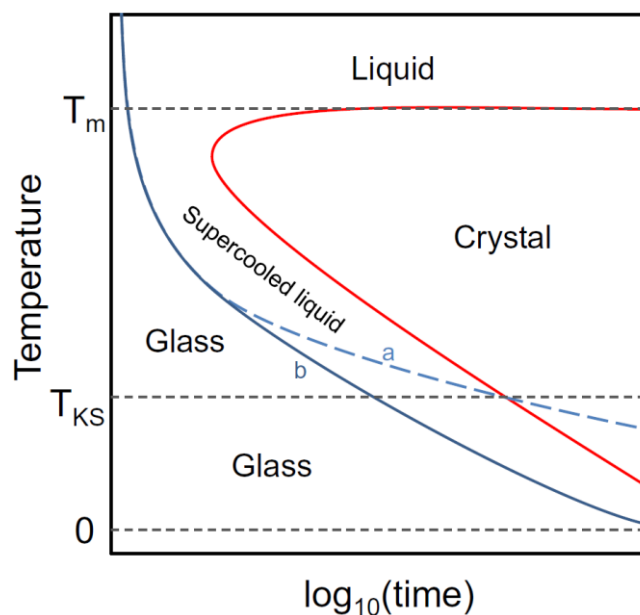


Рисунок 1.2. Схематическое представление среднего времени структурной релаксации переохлажденной жидкости, t_R (синие кривые а и б) и среднего времени зарождения, t_N (красная линия) в зависимости от температуры. T_{KS} – это кинетическая спинодальная температура. На пути а кривые среднего времени релаксации переохлажденной жидкости (пунктирная синяя линия) пересекают кривую времени зарождения кристаллов в точке T_{KS} , тогда как на пути б (синяя линия) они никогда не пересекаются. Теоретически возможны оба пути [9].

Из всего вышесказанного следует, что, во-первых, структура стекла очень похожа на структуру первоначальных переохлажденных жидкостей. Во-вторых, стеклянные изделия не сохраняют свою форму в течение длительного времени, т. е. они самопроизвольно начинают релаксировать и превращаться в переохлажденный расплав даже при очень низких температурах. Они действительно кажутся твердыми, звенят, резонируют и ломаются, как если бы они были твердыми телами, но они не прекращают течь, пока не расплзутся по подложке или не кристаллизуются. Например, типичное натриево-известково-кремнеземное оконное стекло ($T_g \sim 550^\circ\text{C}$) расслабляется в геологических временных масштабах [15] при комнатной температуре, в то время как некоторые органические стекла ($T_g \sim 20\text{--}50^\circ\text{C}$) расслабляются всего за несколько часов. В-третьих, стекла расслабляются, а затем кристаллизуются при непрерывном нагреве при любой температуре выше абсолютного нуля. Или они могут даже кристаллизоваться до полной

релаксации, в зависимости от соотношения TKS и температуры исследования [9].

Это уникальное сочетание свойств стекол гораздо больше похоже на свойства жидкости, чем на свойства истинного твердого тела. Но в масштабах человеческого времени они также проявляют твердость, эластичность и даже разрушаются как твердые тела. Следовательно, можно обоснованно ассоциировать стекла с «замороженными жидкостями» или даже определить их как уникальное неравновесное состояние материи. С учетом того, что кристаллические материалы сохраняют свою внутреннюю структуру и внешнюю конфигурацию даже в бесконечно длительных масштабах времени, они являются истинными твердыми телами, которые не деформируются пластически при низких температурах под действием силы тяжести. Несколько утрировано, но максимально доступно для понимания некоторой абстракции понятия стекла во времени, показано на рисунке 1.3 [9]. Аморфное твердое тело может перекристаллизовываться с помощью атомной диффузии в достаточно длительном масштабе времени, но оно не будет проявлять вязкого течения при достаточно низких температурах. Стекла же, не перестанут расслабляться и течь до тех пор, пока не будет достигнут равновесный угол смачивания, который определяется межфазными энергиями жидкость/твердое тело и жидкость/атмосфера. А при непрерывном нагреве или в бесконечно долгое время при любом $T > 0$ все стекла в конечном итоге кристаллизуются (либо до (рисунок 1.3f), либо после (рисунок 1.3g) полной релаксации), как показано на рисунке 1.3c, f, g.

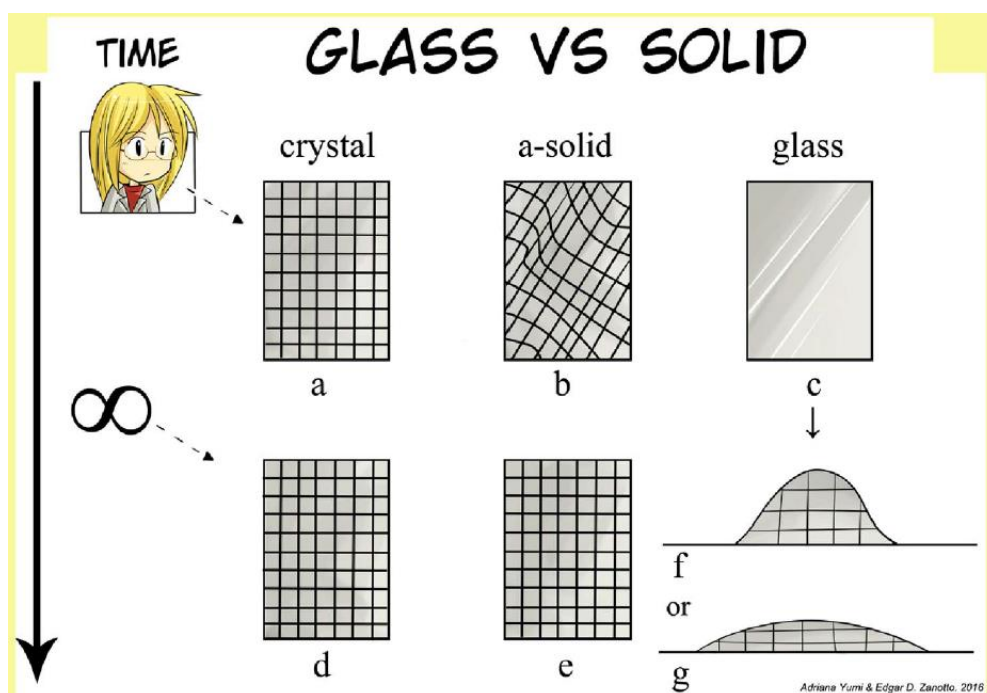


Рисунок 1.3. Карикатура на кристалл (твердое тело), аморфное твердое тело и стекло в масштабе человеческого времени и их перспективы в бесконечном масштабе времени [9].

Поэтому, несмотря на некоторую неопределенность, заложенную в приведенном выше обсуждении, некоторые идеи ясны: атомные структуры стекол очень похожи на структуры их родительских переохлажденных жидкостей; и при любой температуре стекла спонтанно расслабляются, текут и деформируются под действием силы тяжести. Наконец, в течение бесконечно долгого времени при $T > 0$ они будут кристаллизоваться. Выше кинетической спинодальной температуры, $T > T_{KS}$, переохлажденные жидкости расслабляются и затем кристаллизуются в течение более длительного времени (рисунок 1.3g), тогда как при $T < T_{KS}$ переохлажденные жидкости кристаллизуются до полной релаксации (рисунок 1.3f). Их цель, таким образом, состоит в том, чтобы превратиться в кристаллические материалы, то есть затвердеть.

Именно поэтому, возможно, первой гипотезой о строении стекла была именно кристаллитная теория [16], которая оказала существенное влияние на развитие взглядов о природе стеклообразного состояния. Согласно этой

модели, силикатные стекла представляют собой совокупность случайно ориентированных высокодисперсных кристаллов маленького размера (кристаллитов). В дальнейшем для обоснования кристаллитной гипотезы были использованы данные рентгеновской дифракции в стеклах. В отличие от рентгенограмм кристаллов полосы в стеклах сильно уширены, однако, их расположение соответствует положению полос в рентгенограммах кристаллов соответствующего состава. Такую дифракционную картину должны давать вещества, состоящие из очень маленьких кристаллов. Первоначально кристаллиты рассматривались как маленькие кристаллы, а стекло как совокупность таких кристаллов. Однако, скоро стала ясна неудовлетворительность такой точки зрения и прежде всего потому, что на границах кристаллитов должны были бы возникать большие напряжения. Поэтому в дальнейшем сделаны предположения об искажении внешних краев кристаллитов и о существовании аморфных прослоек между ними [17]. Однако, это не устранило всех затруднений, так как, с одной стороны, жесткость связей в кремнекислородных тетраэдрах приводит к тому, что они не могут сильно искажаться, обеспечивая сопряжение кристаллитов друг с другом. С другой стороны, предположение о наличии значительных аморфных прослоек неизбежно ведет к заключению о том, что беспорядок, существующий на границах кристаллитов, должен распространиться на сами кристаллиты [18]. Важным следствием кристаллитной теории является то, что она предсказывает химическую неоднородность стекол. Большой вклад в изучение гетерогенного строения силикатных стекол сделан И.В. Гребенщиковым, который на основании исследования химической устойчивости стекол предположил, что они имеют прочный кремниевокислородный скелет, пропитанный силикатами щелочных и щелочноземельных металлов [19]. Прямое доказательство химически неоднородного строения стекол впервые получено при исследовании натриевоборосиликатных стекол методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами [20]. Показано, что размеры областей неоднородности

увеличиваются при термообработке до 1000 ангстрем. В работе [21] на основании изучения спектров комбинационного рассеяния силикатных стекол предполагается, что стекла и расплавы, из которых эти стекла приготовлены, уже содержат микрообласти определенной структуры, которые после термообработки образуют термодинамически отдельные фазы.

Факты, приведенные выше, еще раз подтверждают, что существует явное подобие в строении стекла и переохлажденного расплава, из которого оно получено. Еще в 1927 году Франц Симон [22] определял стекло как «жесткий материал, полученный при замораживании переохлажденной жидкости в узком диапазоне температур». Можно сравнить стекло с фотоснимком горной реки, на котором запечатлены состояние и структура воды лишь во время съемки, они как бы «заморожены». Однако жизненный путь реки – вечность по сравнению со щелчком затвора, как и время необходимое для изменения структуры стекла в рамках периода наблюдения за ним. В итоге, можно сделать вывод, что стекло – особое состояние материи, которое показывает свойства твердых тел в масштабах времени человеческой жизни, но их некристаллическая структура, течение и поведение кристаллизации делают их более похожими на неравновесные замороженные жидкости. Исходя из анализа рассмотренных выше концепций, можно принять следующее улучшенное определение, предложенное Занотто и Мауро: «Стекло – это неравновесное, некристаллическое конденсированное состояние вещества, которому свойственно стеклование. Структура стекол аналогична структуре их родительских переохлажденных жидкостей (SCL), и они спонтанно расслабляются в состоянии SCL. В пределах бесконечного времени, судьбой любого стекла является кристаллизация» [9].

Что же касается структуры стекол и расплавов, то самая ранняя и наиболее простая теория образования стекла основывалась на наблюдениях

Гольдшмидта. Он отмечал, что стекла, чей химический состав выражается общей формулой R_nO_m , образуются легче в тех случаях, когда отношение ионного радиуса катиона к радиусу иона кислорода находится в диапазоне от 0,2 до 0,4. В 1932 году В. Захариасен предложил новый взгляд на строение стекол – теорию неупорядоченной сетки [23]. В своей работе он развил идеи Гольдшмидта и предпринял попытку объяснить, почему для стеклообразования предпочтительны определенные координационные числа. В сущности, Захариасен отметил, что кристаллические силикаты, которые склонны к стеклообразованию, вместо рекристаллизации после плавления и охлаждения обладают сеткообразной структурой в отличие от структур с плотнейшей упаковкой. Эти сетки образованы из тетраэдров, связанных между собой через все четыре вершины, как и в соответствующих кристаллах. Но сетки не обладают периодичностью и симметрией, как в кристаллах. Сетки строятся во всех трех направлениях примерно одинаково, т. е. стекла изотропны. Захариасен утверждал, что способность образовывать подобные сетчатые структуры обуславливает возможность стеклообразования. После того как было установлено, что образование структурной сетки является необходимым условием стеклообразования, Захариасен рассмотрел структуры, которые могут приводить к формированию таких сеток. Катионы, образующие вместе с кислородом стеклообразную сетку, называются стеклообразующими (Si, Al и др.), а необразующие ее и располагающиеся в относительно больших пустотах сетки (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} и др.) модифицирующими катионами. Таким образом, утверждается, что для образования бесконечной структуры требуется достаточное количество катионов-сеткообразователей; что сетка должна быть открытой структурой, и что для образования бесконечной сетки необходимо достаточно связей между полиэдрами, образующими сетку. Следует отметить, что Захариасен утверждал не только, что стекло может быть получено при таких условиях; он также утверждал, что для образования стекла расплав должен охлаждаться при подходящих условиях, т. е. он

предвосхитил более поздние теории, основывающиеся на кинетике процесса стеклообразования.

Важной проблемой структуры силикатных стекол является пространственное распределение катионов-модификаторов и упорядоченность их ближайшего окружения. Традиционно считалось, что эти катионы распределены в беспорядочной сетке стекла статистически, располагаясь вблизи немостиковых атомов кислорода. Однако, в работе (Райт, 1978) показано, что из результатов дифракционных методов и EXAFS можно предположить, что катионы-модификаторы адаптируют свое локальное окружение, создавая координационные полиэдры подобные полиэдрам, существующим в кристаллических силикатах. Показано, что локальная упорядоченность ближайшего окружения катионов-модификаторов является следствием существования в силикатных стеклах некоторого среднего порядка [24].

Кристаллитная теория и модель случайной сетки являются предельными случаями, и для многих силикатных и оксидных стекол истинная структурная модель, вероятно, лежит где-то между этими крайностями. В 1958 году была предложена модифицированная модель кристаллитов [20], в которой не встречаются дискретные кристаллиты. В этой модели наблюдаются пространственные флуктуации на уровне среднего порядка сети для простых стекол, таких как стеклообразный SiO_2 . Более высокоупорядоченные области могут иметь расположение атомов, близкое к кристаллическому, и предполагается, что эти области связаны между собой менее упорядоченными областями. Общая объемная доля упорядоченных регионов оценивается как менее 80 %. Можно было бы предположить, что эти более упорядоченные области – предшественники кристаллов; однако основываясь на дифракции стекол, они не увеличивались во время быстрой закалки расплава. Также, предложено несколько более поздних моделей структуры стекла, таких как модели паракристалла [25] и напряженного

кристалла [26], которые постулируют кристаллообразные области диаметром до 60–80 Å. Однако они были оспорены [27], поскольку данные дифракции ограничивают размер «кристаллитов» в стекловидном SiO₂ до 10–12 Å.

1.2. Основные представления о структуре силикатных систем

Основными строительными блоками в структуре кристаллических силикатов, силикатных расплавов и стекол являются кремниево-кислородные тетраэдры. Эти тетраэдры можно рассматривать как жесткие единицы независимо от степени полимеризации системы [28]. Кремний содержит 14 электронов, которые занимают разные энергетические уровни или орбитали. Состояние электрона на орбите определяется его четырьмя квантовыми числами: основным, азимутальным, магнитным и спиновым. Для переноса электрона с одного энергетического уровня на другой требуется лишь небольшое количество энергии. Валентные электроны, то есть те, которые занимают самые внешние электронные орбитали, легко подвергаются химическим реакциям. Небольшого количества энергии достаточно, чтобы перестроить электроны на внешней орбите, особенно для изменения азимутальных и спиновых квантовых чисел. В процессе гибридизации из трех р-орбиталей на самом высоком энергетическом уровне кремния и одной s-орбитали образуются четыре гибридные sp^3 – орбитали. Все четыре валентных электрона занимают гибридные орбитали с одинаковой энергией и имеют параллельные спины. При этом четыре атома кислорода прикрепляются к электронам в четырех углах бывшего атома кремния, каждый атом кислорода формально получает один электрон. Молекулярные орбитали тетраэдра образуются путем перекрывания четырех sp^3 -гибридных орбиталей атома кремния с 2р орбиталями кислорода, образуя связь σ -типа, у которой максимум электронной плотности находится на прямой, соединяющей центры атомов кремния и кислорода [29]. Однако анионам кислорода требуется два электрона для достижения стабильной конфигурации, поэтому они получают второй электрон от соседнего иона

кремния, который сам является центром другого (SiO_4^{4-}) тетраэдра. Таким образом, атомы кислорода, соединяющие два тетраэдра, образуют связь Si–O–Si и называются «мостиковыми». Многообразие структур силикатов в природе обусловлено тем, что тетраэдры SiO_4 могут соединяться друг с другом, образуя сложные силикатные анионы, при этом тетраэдры не имеют общих ребер или граней. Угол связи Si–O–Si варьируется в широких пределах и не является постоянным, в отличие от угла связи O–Si–O в центре тетраэдра, который в кристаллических силикатах всегда постоянен и равен $109^\circ 28'$, что подчеркивает наличие ближнего порядка между ионами (рисунок 1.4) [30].

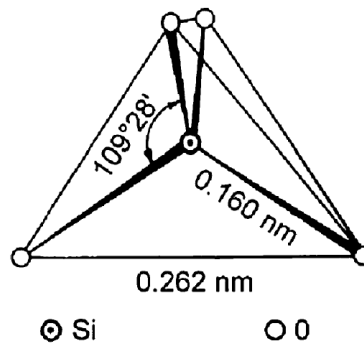


Рисунок 1.4. Кремниевый-кислородный тетраэдр, характеристические длины связи и углы.

Тетраэдры (SiO_4^{4-}) чрезвычайно стабильны, что объясняется электроотрицательностью ионов, определенной Полингом [31]. Огромная стабильность тетраэдров (SiO_4^{4-}) также может быть объяснена с точки зрения соотношения радиусов ионов и их электрического заряда. Напряженность электрического поля F пропорциональна величине заряда иона z и обратно пропорциональна квадрату его радиуса r согласно выражению (1.1),

$$F \sim \frac{z}{r^2}, \quad (1.1)$$

что объясняет сильное притягивающее взаимодействие Si^{4+} с O^{2-} . Ион кислорода в тетраэдре кремнезема действительно приобретает два электрона,

чтобы создать стабильную конфигурацию благородного газа, но дополнительные электроны усиливают отталкивающее взаимодействие во внешней кислородной оболочке, поэтому она становится более деформируемой. Как следствие, катион Si^{4+} в центре тетраэдра деформирует ионы O^{2-} как резиновые мячи. Расстояние между ядрами Si^{4+} и O^{2-} не равно сумме радиусов ионов ($r(\text{Si}^{4+}) + r(\text{O}^{2-}) = 0,042 \text{ нм} + 0,132 \text{ нм} = 0,174 \text{ нм}$), что меньше $0,160 \text{ нм}$, что подтверждает, что O^{2-} деформирован в направлении обоих соседних тетраэдров. При этом эта связь в тетраэдрах слабо поляризована [30]. Кроме того, деформация ионов кислорода имеет еще одно последствие: четыре аниона O^{2-} полностью экранируют катион Si^{4+} , поэтому взаимодействия между атомами кремния соседних многогранников не происходит.

Все эти факты объясняют необычайную стабильность кремнево-кислородных тетраэдров и образование относительно неупорядоченной трехмерной сети. В результате чего три, четыре или даже более тетраэдров образуют полые кольца с промежутками различных размеров и форм в центре (рисунок 1.5). Форма сетевых колец сферически деформирована, и, кроме того, количество тетраэдров в этих кольцах варьируется. Упрощенная модель чистого кварцевого стекла показана на рисунке 1.5. Четвертый мостиковый кислород будет «торчать» над и под бумажной плоскостью.

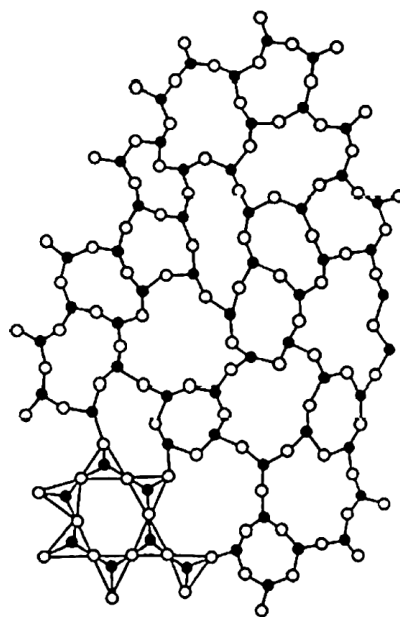


Рисунок 1.5. Схематическое 2D-представление сети тетраэдров кремнезема в чистом кремнеземном или кварцевом стекле. Четвертый соединительный кислород будет расположен непосредственно под или над кремнеземом.

Атомы кислорода в тетраэдрах SiO_4 могут быть связаны также с одним атомом кремния, при этом образуются немостиковые связи Si-O^- . В этом случае они являются концевыми атомами кислорода и координируются катионами металла. Каждый немостиковый атом кислорода должен быть связан с близлежащим щелочным ионом, чтобы обеспечить локальную нейтральность. Эти щелочные ионы занимают пустоты в структурной сетке и уменьшают свободный объем структуры. Концентрация немостиковых атомов кислорода увеличивается, а мостиковых атомов кислорода снижается пропорционально концентрации щелочного оксида, до тех пор, пока сохраняется сетка. Двумерное изображение такой структуры, содержащей наряду со щелочными и щелочноземельные ионы, представлено на рисунке 1.6.

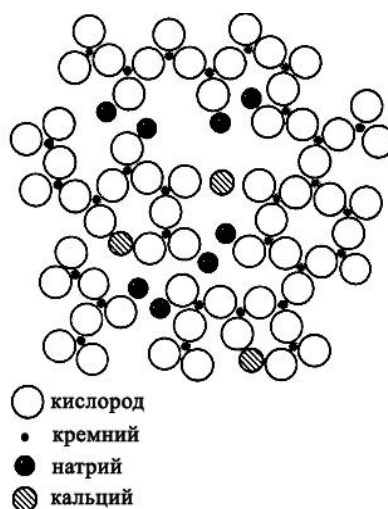


Рисунок 1.6. Схематичное изображение двумерной структуры натриевокальциевосиликатного стекла.

По соотношению числа концевых (O_k) и мостиковых (O_m) атомов кислорода можно выделить 5 типов тетраэдров SiO_4 , которые являются основными структурными единицами силикатов и обозначаются, как Q^n , где n – указывает число мостиковых атомов кислорода [32] (Рисунок 1.7). Эти структурные единицы соединяются друг с другом мостиковыми связями и формируют анионный мотив – в кристаллических силикатах, беспорядочную сетку – в стеклообразных и силикатные анионы в расплавленных силикатах.

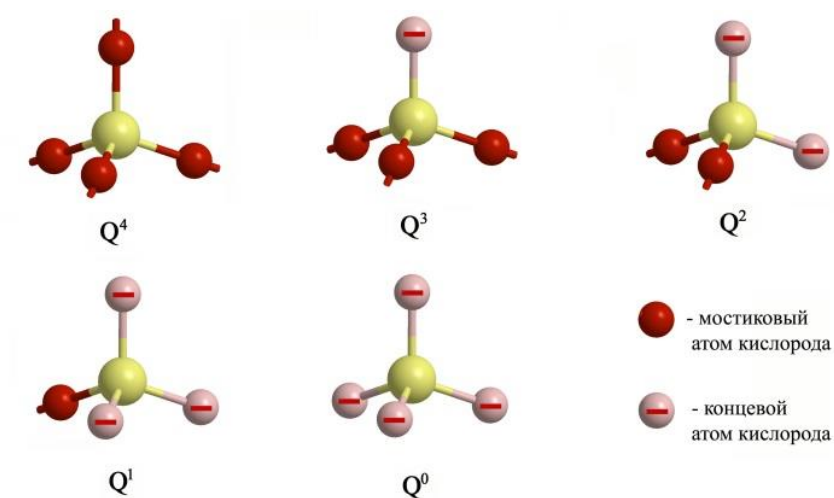


Рисунок 1.7. Основные структурные единицы силикатов.

Различия в строении Q^n структурных единиц с разным количеством концевых и мостиковых атомов кислорода в значительной степени определяют принцип конструирования анионных мотивов в кристаллических силикатах и анионов в силикатных расплавах. Особенно наглядно он проявляется в кристаллических силикатах, где силикаты каждого подкласса построены, как правило, из однотипных тетраэдров SiO_4 [33]. Однако в аморфных силикатах, таких как стекла и расплавы, обычно сосуществуют несколько различных форм тетраэдров, как это первоначально было предложено более 50 лет назад на основе вариаций свойств простых силикатных расплавов [34, 35]. Силикатные цепи кристаллов пироксена (MSiO_3), например, состоят только из тетраэдров Q^2 , но, в стекле такого же состава наблюдается распределение структурных единиц Q^n вблизи среднего значения около двух [36-39]. В расплавах и стеклах этот принцип нарушается из-за конечного размера анионов, например, тетраэдры Q^1 , имеющие по 3 концевых атома кислорода, могут совмещаться с тетраэдрами Q^2 , располагаясь на концах цепочечных анионов $\text{Si}_n\text{O}_{3n+1}^{(2n+2)-}$. Аналогичным образом, тетраэдры Q^3 , имеющие один концевой атом кислорода, совмещаются с тетраэдрами Q^4 , располагаясь в поверхностном слое глобул, внутренняя часть которых сложена тетраэдрами Q^4 [40].

Впервые идея о том, что в силикатных расплавах тетраэдры SiO_4 объединяются в кремнекислородные анионы различной сложности, была высказана О.А. Есиным [41] на основании исследований электропроводности расплавов. В дальнейшем Дж. Бокрис [34, 42] предложил модель дискретных анионов, согласно которой при добавлении SiO_2 к ортосиликату происходит полимеризация тетраэдров SiO_4 и в расплаве образуются цепочечные силикатные анионы (Рисунок 1.8).

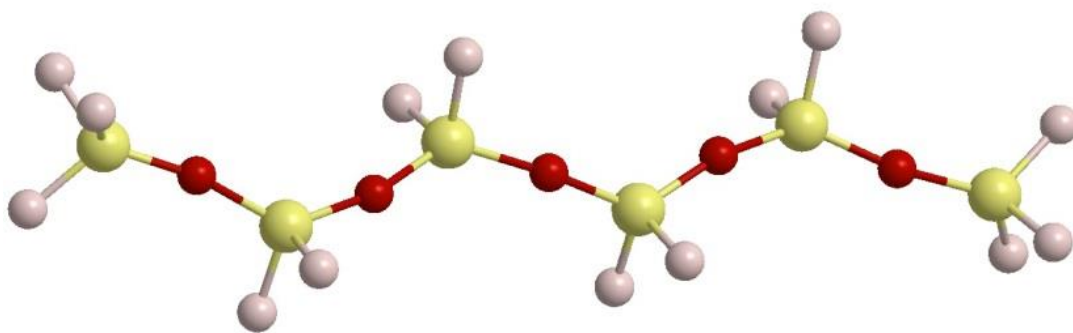


Рисунок 1.8. Полимеризация тетраэдров в виде цепочки.

При увеличении содержания SiO_2 длина цепочек увеличивается, они становятся неустойчивыми и сворачиваются в кольца $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ и $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ (Рисунок 1.9).

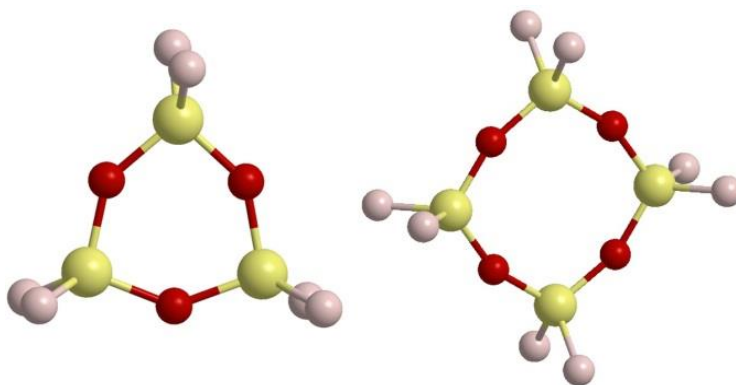
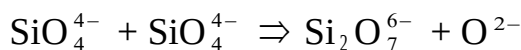
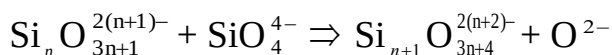


Рисунок 1.9. Полимеризация тетраэдров в виде колец.

Основной особенностью структуры силикатных расплавов является существование сложных силикатных анионов, которые в определенном отношении подобны молекулам полимеров. Это дало возможность использовать для описания структуры расплавов принципов физической химии полимеров [43]. Одна из первых и наиболее разработанных полимерных моделей строения силикатных расплавов была предложена К. Мэссоном [44]. Для случая линейных цепей процесс образования силикатных анионов представляется как серия последовательных реакций:



.....



Так же, как и в химии полимеров К. Мэссон предполагал, что константы равновесия этих реакций не зависят от числа структурных единиц в анионах, т. е. от размера цепей ($k_1 = k_2 = \dots = k_n = k$). В дальнейшем К. Мэссон развил свою модель также и для случая разветвленных цепочечных анионов [45]. Распределение силикатных анионов по размерам зависят не только от содержания SiO_2 в расплаве, но через константу равновесия k оно зависит также от типа катиона-модификатора, температуры и давления. Недостатком модели Мэссона является то, что в ней исключалось самозамыкание линейных анионов и образование кольцевых или решеточных анионов. Это ограничивало область применения модели областью составов более основных, чем состав метасиликата. Эти ограничения в определенной степени были сняты при дальнейшем развитии полимерной теории [46].

Структурной основой силиката, будь то стекла, расплавы или кристаллы, является кремниево-кислородный тетраэдр, в котором от 0 до 4 анионов кислорода образуют мостиковые связи с ионами других тетраэдров. При этом известно, что фактические заряды катионов и анионов не только ниже, чем обычно предполагаемые формальные заряды, но и не являются постоянными для данного иона. Согласно расчетам *ab initio* для тетрасиликата натрия, заряд Si в пределах единиц Q^4 и Q^3 в среднем на 0,14 и 0,10 соответственно выше, чем в единицах Q^2 , в то время как немостиковые атомы кислорода заряжены отрицательнее, чем мостовые атомы кислорода, на 0,15 единиц заряда [47]. Важным следствием такого распределения заряда является то, что соединение мостиковых кислородов с кремнием оставляет

остаточный заряд, который используется для соединения с другими катионами. По сути, формирующиеся комплексные полианионы являются своеобразным генофондом кристаллизационной среды, который взаимодействуя с катионами обуславливает формирование определенной кристаллической структуры. Соответствующая строительным единицам конфигурация полианионов может доминировать уже в более или менее перегретом расплаве или же преимущественно формироваться в условиях переохлаждения расплавной среды при усилении катион-анионных взаимодействий.

Катионы щелочных или щелочно-земельных металлов, связывающие блоки силикатных сетей посредством соединения с немостиковыми атомами кислорода обычно называются катионами-модификаторами (рис. 1.10).

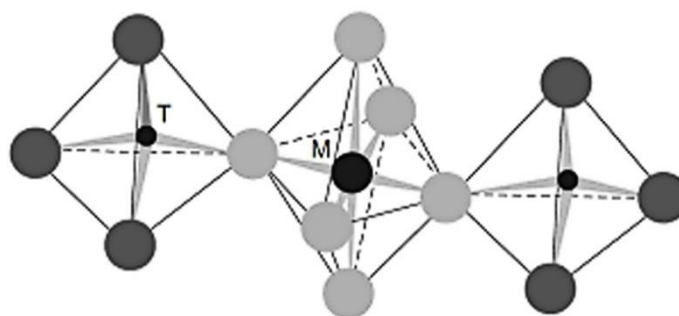


Рисунок 1.10. Соединение немостиковыми атомами кислорода (светло-серые) тетраэдрически координированных катионов Т и октаэдрически координированных катионов М (темно-серый – мостиковые атомы кислорода) [48].

На особенности связей $M \cdots O^-$ и $Si-O^-$, вероятно, должны влиять электронные свойства катиона-модификатора [49]. Структура большинства расплавов и стекол состоит из нескольких различных сосуществующих структурных единиц, каждая из которых содержит разное количество немостиковых атомов кислорода, с которыми связаны катионы металлов. Следовательно, для данного катиона-модификатора М состав расплава и стекла может влиять на связи металл-кислород. Этот структурный эффект,

проявляющийся в различных свойствах расплава, также был обнаружен, например, для связи $\text{Na}\cdots\text{O}^-$ в стекле $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [50]. По данным ЯМР ^{23}Na спектроскопии стекол $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$, в них содержится около 60 и 15 мол. % Q^2 и 30 и 85 мол. % Q^3 структурных единиц, соответственно [38, 51]. На спектрах можно выделить два пика с различными химическими сдвигами в связи с тем, что чем больше соотношение Na/Si , тем менее экранировано ядро атома натрия [38, 51]. Пик с наибольшим химическим сдвигом в спектре ^{23}Na может быть отнесен к связи $\text{Na}\cdots\text{O}^-$, характерной для единицы Q^2 (рисунок 1.11). Пик с меньшим химическим сдвигом, вероятно, характерен для связи $\text{Na}\cdots\text{O}^-$, относящейся к единицам Q^3 .

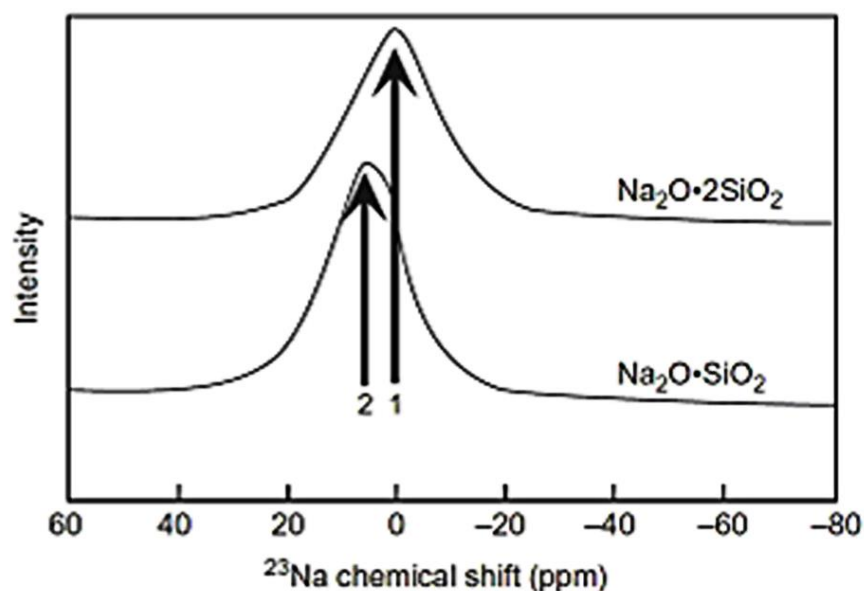


Рисунок 1.11. ЯМР ^{23}Na спектры стекол $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и Na_2SiO_3 [50].

На характер связи $\text{Si}-\text{O}^-$ также влияет тип и концентрация катиономодификатора в силикатных стеклах, на что указывает корреляция между силовыми константами связей $\text{Si}-\text{O}^-$ и потенциалом ионизации щелочного или щелочно-земельного металла. Это видно из спектров щелочных и щелочноземельных силикатных стекол [52]. Данный эффект более четко проявляется на зависимости химического сдвига ^{29}Si ЯМР стекол $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ от соотношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (рисунок 1.12). Эти сдвиги указывают на то, что

ядро Si в тетраэдрах Q^4 , Q^3 и Q^2 становится менее экранированным с увеличением соотношения Na/Si [50]. Интересно, что влияние состава на изомерные сдвиги наиболее заметны для более полимеризованных единиц Q^n . Аналогичные соотношения получены из спектров ^{29}Si MAS ЯМР стекол систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [38].

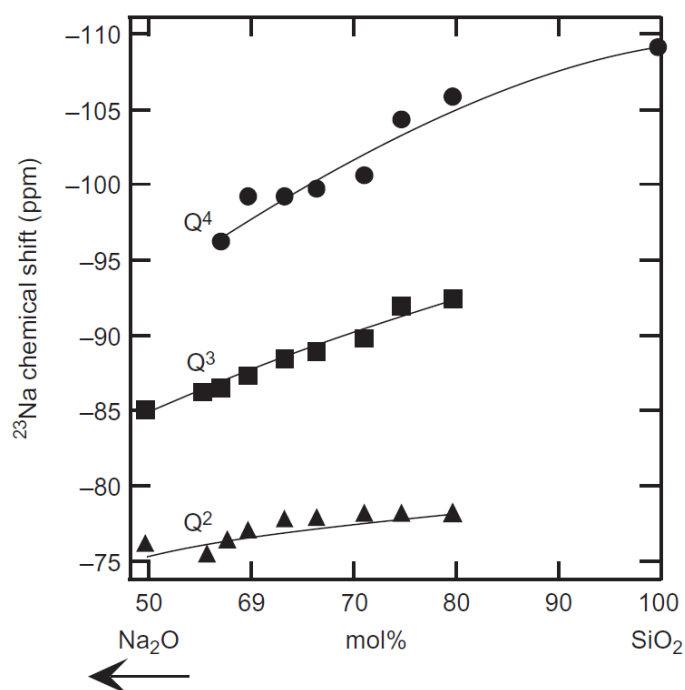


Рисунок 1.12. Зависимости химического сдвига ^{29}Si NMR для Q^4 , Q^3 и Q^2 в стеклах $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ в зависимости от состава [38].

Согласно модели Захариасена структура силикатных стекол представляет собой трехмерную неупорядоченную сетку, при этом существует большое сходство между строением стекол и соответствующих кристаллов в области ближнего порядка. Основное отличие между ними состоит в том, что в стекле относительное расположение кремнекислородных тетраэдров является беспорядочным, тогда как в кристаллах межатомные углы принимают определенные дискретные значения. Фазовые диаграммы состояния играют огромную роль при изучении силикатных систем, поскольку кристаллические силикаты каждого подкласса

построены из однотипных тетраэдров Q^n . На рисунках 1.13–1.17 приведены уточненные фазовые диаграммы литиево-, натриево- и калиево-силикатных систем.

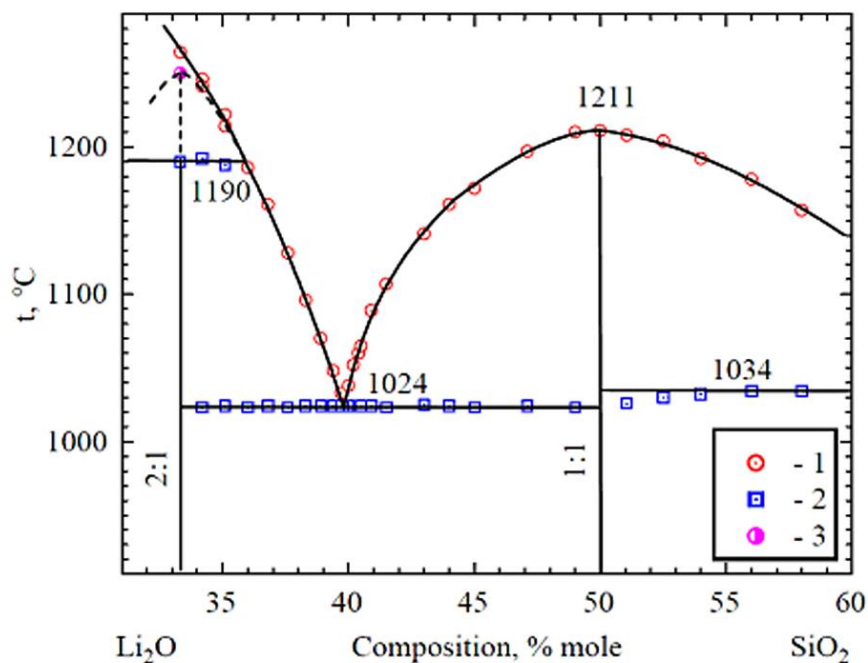


Рисунок. 1.13. Фазовая диаграмма системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [53].

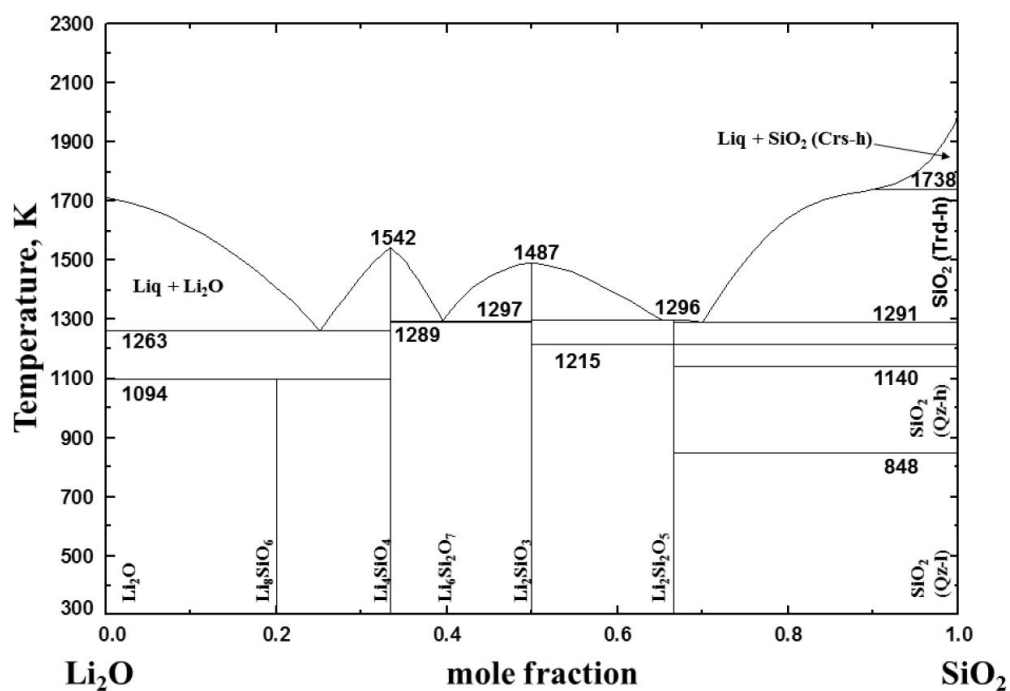


Рисунок 1.14. Фазовая диаграмма системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [54].

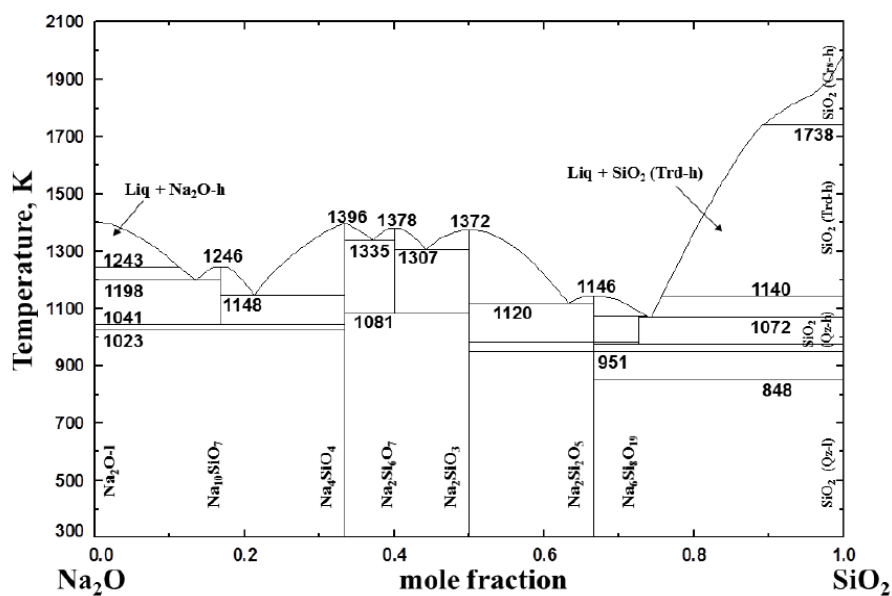


Рисунок 1.15. Фазовая диаграмма системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [54].

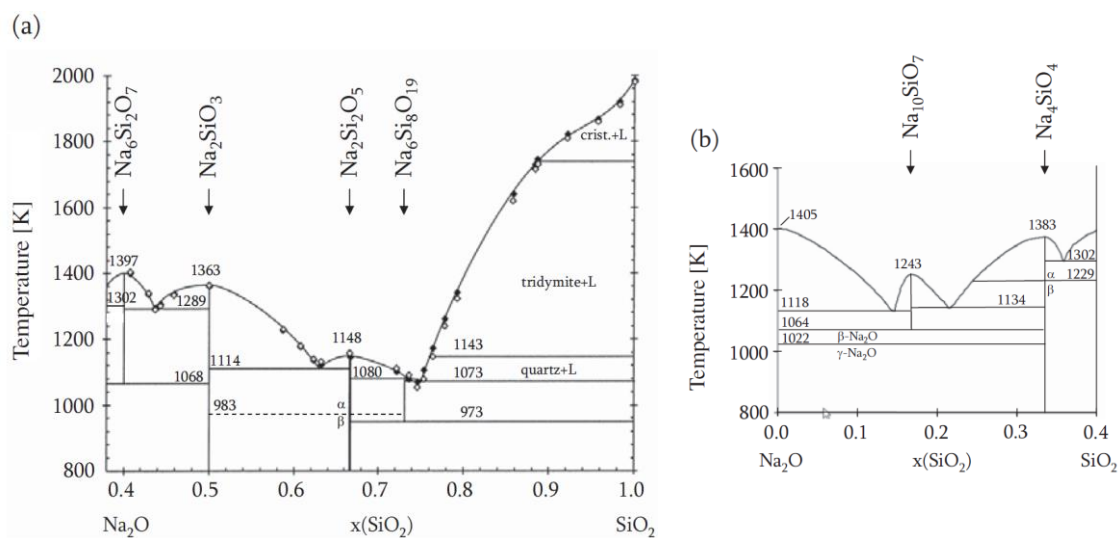


Рисунок 1.16. Оптимизированная фазовая диаграмма системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ в сопоставлении с доступными экспериментальными данными [55].

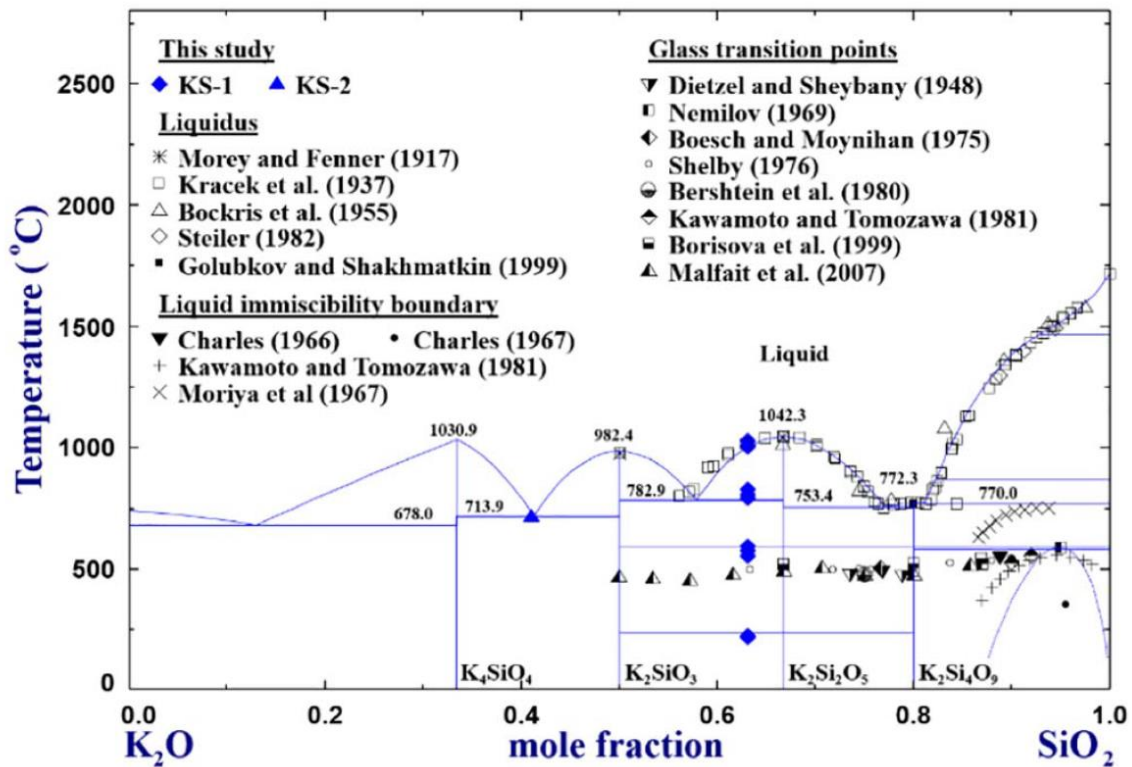


Рисунок 1.17. Оптимизированная фазовая диаграмма системы K_2O - SiO_2 в сопоставлении с доступными экспериментальными данными [56].

1.3. Особенности структуры германатных расплавов и стекол

Германий можно рассматривать в качестве аналога кремния в связи с подобием строения их атомов. Этим объясняется и образование кремнием и германием сходных кристаллических фаз, и близость их физико-химических свойств [57]. Известно, что в германатных системах возможно образование разнообразных структурных единиц в зависимости от состава и термической обработки [58, 59]. Исходя из рентгеноструктурных анализов было выявлено, что основными элементами германатов являются тетраэдры GeO_4 , также как базовыми единицами силикатов считаются тетраэдры SiO_4 [60].

Согласно современным представлениям, стеклообразный оксид германия имеет структуру, сходную со структурой стеклообразного оксида кремния: тетраэдры $[GeO_4]$ связаны друг с другом в непрерывную неупорядоченную сетку посредством мостиковых атомов кислорода.

Поскольку у двух германиевокислородных тетраэдров один общий атом кислорода, то основным проявлением неупорядоченности структуры сетки стекла является значительный произвол в их расположении по отношению друг к другу (рис. 1.18) [61].

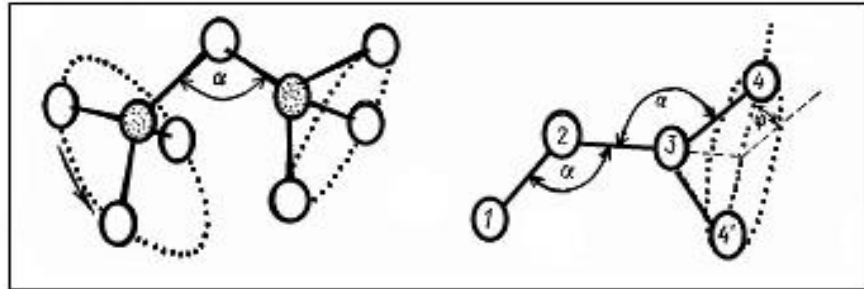


Рисунок 1.18. Расположение тетраэдров GeO_4 может меняться в широких пределах в зависимости от величины углов α и ϕ [62].

Известно, что межатомные расстояния в стеклообразном оксиде германия и в кристаллическом GeO_2 одинаковы, из чего следует идентичность ближнего порядка в кристаллическом и стеклообразном GeO_2 [63]. Поскольку ионный радиус германия превышает ионный радиус кремния, то длина связи Ge-O несколько больше длины связи Si-O и равняется $\sim 0,174$ нм. При этом стеклообразный оксид германия характеризуется более низким значением молярного объема и меньшей величиной угла Ge-O-Ge . Также известно, что стекло и кристаллическая фаза оксида германия построены из одних структурных единиц, которые характеризуются одними и теми же координационными числами и близкими прочностями связей.

Таким образом, неупорядоченная сетка стеклообразного GeO_2 построена из германиево-кислородных тетраэдров $[\text{GeO}_4]$, которые связаны вершинами посредством кислорода и могут формировать циклы различных размеров и конфигураций. Из результатов квантово-механического моделирования известно, что наименее устойчивым элементом сетки

стеклообразного GeO_2 является четырехчленный цикл C_4 (рисунок 1.19) поскольку его разрушение является менее энергоемким процессом, чем разрушение остальных циклов [64]. Было показано, что шестичленные циклы C_6 , способные образовывать фрагменты C_2 путем «слипания», наиболее стабильны. Кроме того, известно, что образование циклов C_2 может способствовать появлению в системе плотных структур, характеризующихся повышенными координационными числами атомов германия и кислорода [64].

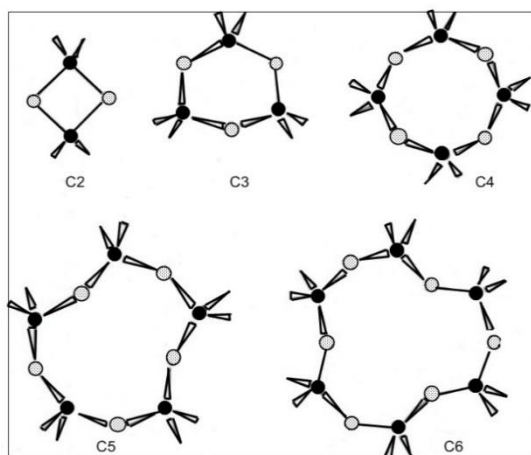


Рисунок 1.19. Типы циклов $(\text{GeO})_n$, присутствующих в стеклообразном GeO_2 [64].

Наряду с германиево-кислородными тетраэдрами в качестве структурных элементов стеклообразного диоксида германия могут быть обнаружены гипервалентные конфигурации, где атомы германия имеют координационные числа, превышающие четыре [65]. В пользу этого предположения указывают результаты сопоставления энергии активации вязкого течения и энергии разрыва связи (для стеклообразного SiO_2 они равны, а для GeO_2 первая примерно на 15 % ниже второй). Кроме того, из соотношения радиусов ионов германия и кислорода был получен вывод, что германий может быть как четырех-, так и шестикординированным по отношению к кислороду [66].

Основные характеристики структурных форм GeO_2 [59].

Структурная форма GeO_2	Координационное число атома Ge	Структурная единица	Показатель преломления	Плотность, г/см^3	Длина связи Ge-O, Å
Стекло	4	Тетраэдры GeO_4	1,609	3,61	
Кристаллы:					
Гексагональная сингония (кварц) α-Quartz type ($P3_121$)	4	Тетраэдры GeO_4	1,708	4,28	1,7402
Тетрагональная сингонии (рутил) Rutile type ($P4_2/mnm$)	6	Октаэдры GeO_6	2,02	6,24	1,8805

В итоге многочисленных исследований структуры кристаллического оксида германия в зависимости от температуры и давления [58, 67-69] была открыта тетрагональная модификация двуокиси германия. Кристаллическая решетка последней аналогична решетке рутила, в которой атом германия находится в окружении шести атомов кислорода. Основные характеристики структурных форм GeO_2 представлены в таблице 1.1. Таким образом, в кристаллических кислородсодержащих соединениях атом германия характеризуется координационными числами 4 и 6. В образующихся при этом структурных полиэдрах двух типов, тетраэдров $[\text{GeO}_4]$ и октаэдров $[\text{GeO}_6]$,

связь Ge-O обладает направленным ковалентным характером благодаря sp^n - гибридизации [63].

По результатам рентгеновской дифракции (рисунок 1.20) установлено, что в стеклообразном оксиде германия под действием давления наблюдается уменьшение межатомного угла Ge-O-Ge одновременно с искажением тетраэдров $[GeO_4]$ [70, 71]. Кроме того, при увеличении давления до 5 ГПа наблюдается растяжение связи Ge-O и рост плотности от $3,66 \text{ г/см}^3$ до $4,5 \text{ г/см}^3$. Для описания наблюдаемого эффекта были предложены два механизма, первый из которых связан со структурными перестройками в стеклообразном оксиде германия, приводящих к уменьшению пустот. Второй механизм связан с формированием октаэдрических структурных единиц, что приводит к увеличению координационного числа атомов германия до 6 [72, 73].

Подобные выводы о переходе $^{[4]}Ge \rightarrow ^{[6]}Ge$ в германатных системах при повышенных давлениях были получены из результатов исследования GeO_2 методом XAFS (рисунки 1.20 – 1.21) [74]. Из рисунка 1.21 видно, что длина связи Ge – O не меняется вплоть до давления 2,5 ГПа. При значении давления около 4 ГПа наблюдается резкий скачок, что говорит об изменении координации атомов германия. При дальнейшем росте давления вновь происходит монотонное уменьшение расстояния Ge – O, что интерпретируется, как уплотнение октаэдров $[GeO_6]$.

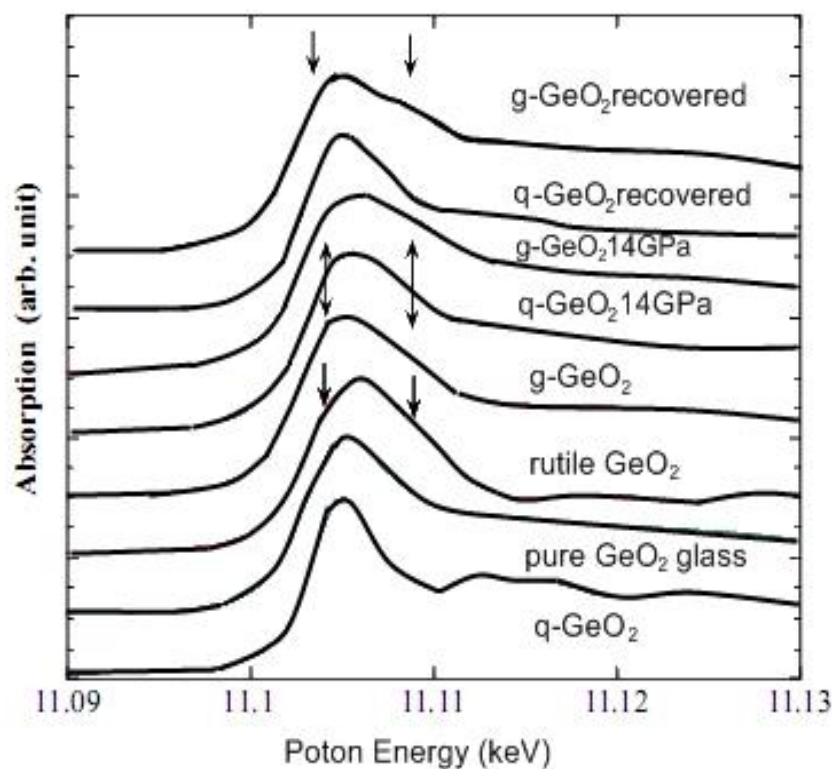


Рисунок 1.20. XANES спектры образцов GeO_2 различных модификаций. Стрелками обозначены плечи, характерные для шестикординированного атома германия [74].

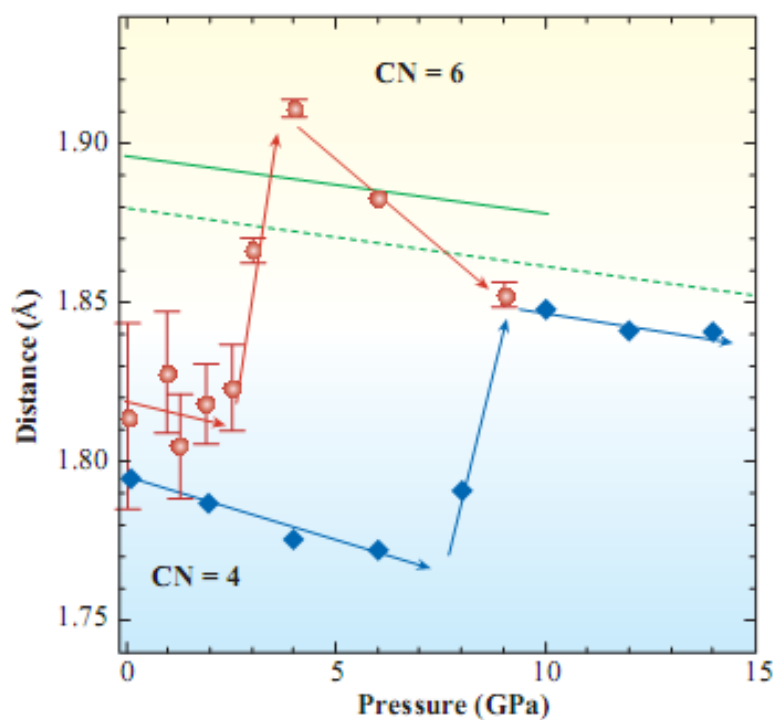


Рисунок 1.21. Зависимость расстояния Ge – O в расплаве GeO_2 от давления при температуре 1000 °C [74].

Кроме этого, существует ряд работ, в которых приводятся доказательства образования $^{[5]}\text{Ge}$ атомов германия в стеклообразном GeO_2 под действием давления. На рисунке 1.22 показаны полученные из спектров рентгеновского рассеяния (X-ray scattering) распределения атомов германия в различной координации [75]. Для количественной оценки относительной доли многогранников GeO_4 , GeO_5 и GeO_6 в зависимости от давления спектры интерпретировались с использованием линейной комбинации спектров GeO_2 – кварц, GeO_2 – рутил и $\text{K}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$.

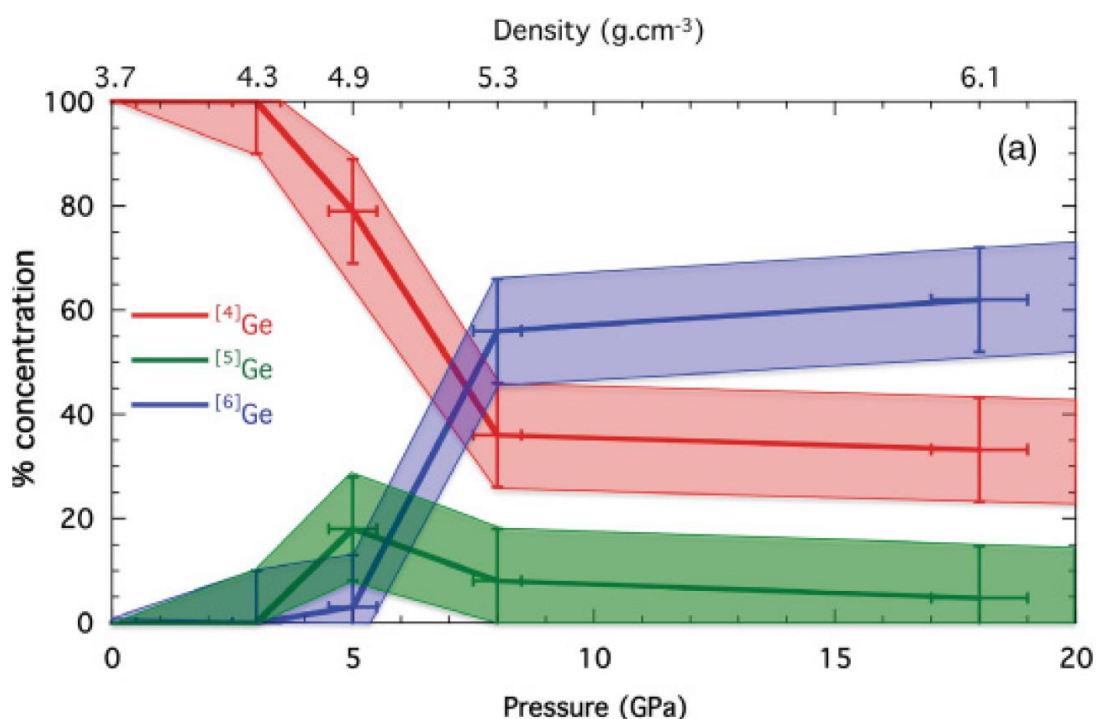


Рисунок 1.22. Экспериментальное распределение относительной доли $^{[4]}\text{Ge}$, $^{[5]}\text{Ge}$ и $^{[6]}\text{Ge}$ в стеклообразном GeO_2 зависимости от давления (нижняя шкала) и плотности (верхняя шкала). Цветные области показывают максимальную погрешность в определении доли [75].

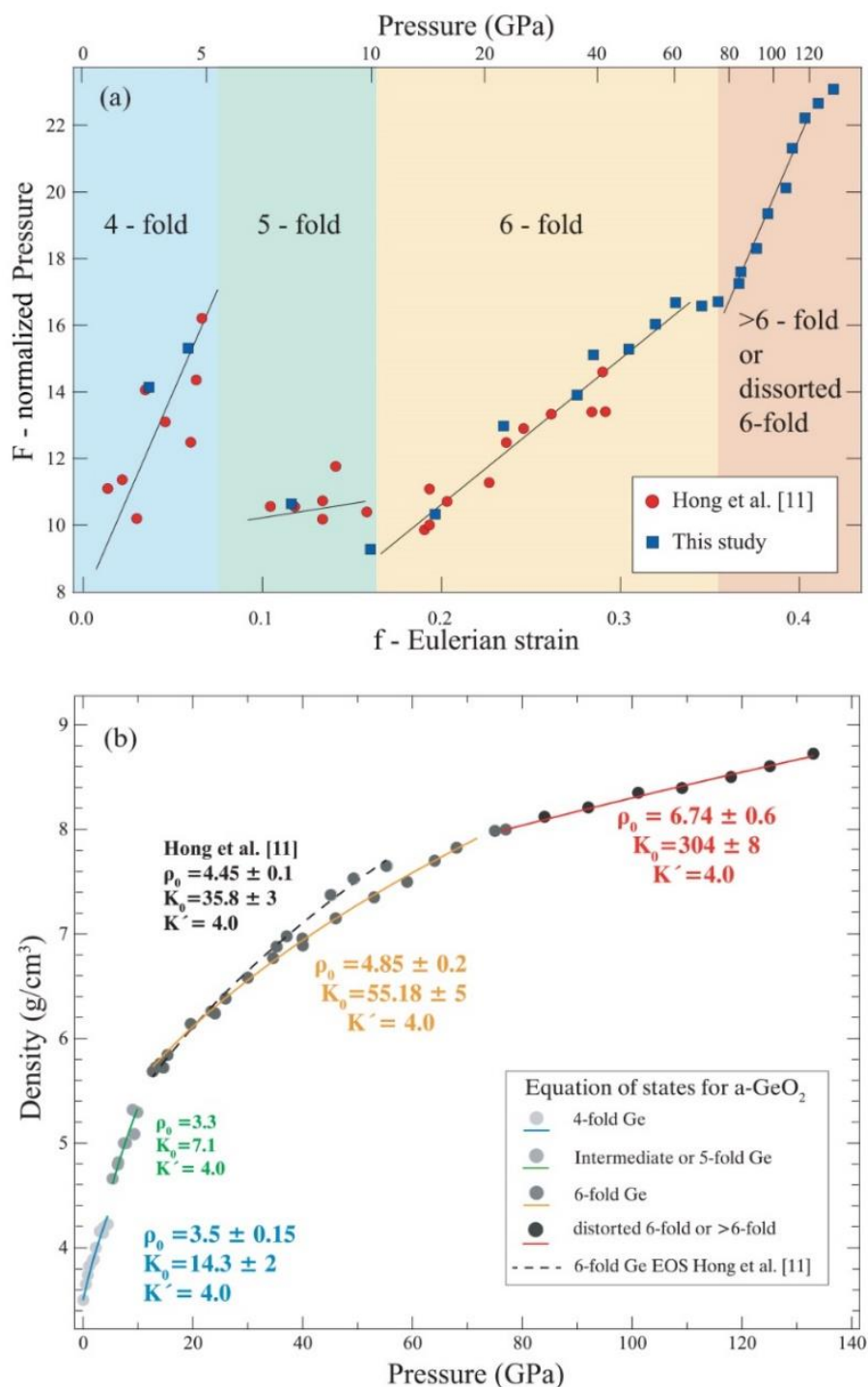


Рисунок 1.23. f-F диаграмма сжимаемости для различных доменов Ge в структуре типа пирита. Зависимость плотности от давления [76].

Из сопоставления результатов исследования двух стеклообразующих систем [77] известно, что для литиевых и натриевых силикатных систем диапазон стеклообразования несколько шире, чем для германатных. В случае калия диапазоны стеклообразования практически совпадают. Для объяснения этого можно рассмотреть фазовые диаграммы, приведенные на рисунках 1.24

и 1.25. Было замечено, что температуры плавления метагерманатов натрия и лития намного ближе к температуре плавления чистого оксида германия, чем температуры плавления метасиликатов к температуре плавления кремнезема. Пределы области стеклообразования в германатных системах весьма близки к составам метагерманатов, и можно полагать, что их малый размер в значительной степени обусловлен более высокими эвтектическими температурами. При этом температура плавления метагерманата калия значительно ниже температуры плавления оксида германия (рисунок 1.26). Эвтектическая температура в области метагерманата калия, около 700 °С, также ниже, чем в литиво- и калиевогерманатных системах. Таким образом, можно сказать, что в случае K_2O температура плавления метагерманата в меньшей степени влияет на размер области стеклообразования [66].

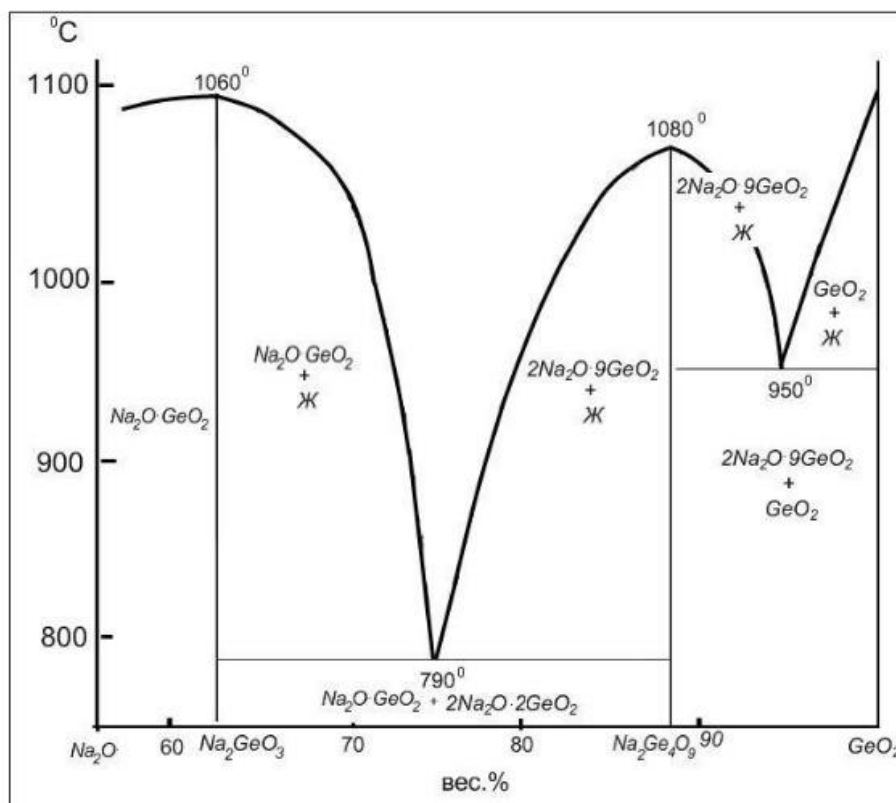


Рисунок 1.24. Диаграмма состояния системы Na_2O-GeO_2 [66].

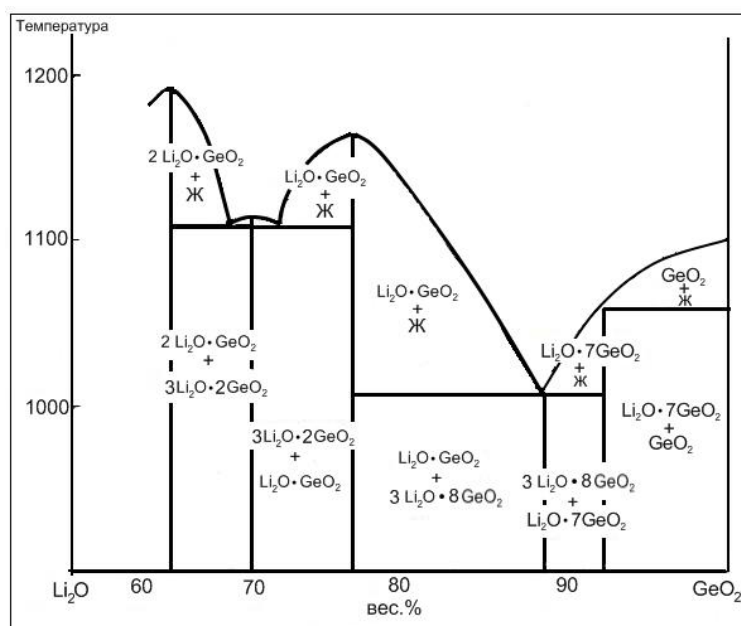


Рисунок 1.25. Диаграмма состояния системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ [66].

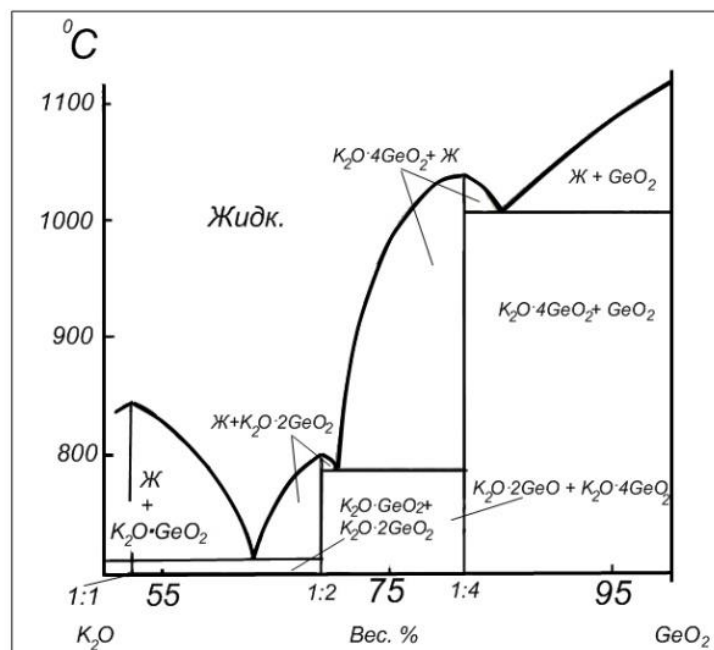


Рисунок 1.26. Диаграмма состояния системы $\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ [66].

Из анализа фазовых диаграмм щелочно-германатных систем можно сделать выводы о существовании устойчивых соединений, по стехиометрии аналогичных силикатам. Так, например, в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ существуют Li_2GeO_3 , $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$ и Li_4GeO_4 структура которых подобна мета-, пиро- и ортосиликату лития. Соединения состава $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{GeO}_2$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 7\text{GeO}_2$, $3\text{Li}_2\text{O} \cdot 8\text{GeO}_2$ и $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{GeO}_2$ не имеют аналогов на диаграмме литиевосиликатной системы, поскольку содержат в структуре как

четырех-, так и шестикординированные атомы германия, тогда как в силикатах координационное число кремния равно 4. В системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ существуют также соединения $2\text{Na}_2\text{O}\cdot 9\text{GeO}_2$ и $2\text{K}_2\text{O}\cdot 9\text{GeO}_2$, структура которых может быть описана, как связанные между собой тетраэдров GeO_4 и октаэдров GeO_6 . При этом пять атомов германия – в тетраэдрической координации, четыре – в октаэдрической (рисунок 1.27). Соединение $\text{K}_2\text{O}\cdot 8\text{GeO}_2$ содержит как четырех-, так и пяти-координированные атомы германия, последние из которых формируют искаженные тригональные бипирамиды, объединяющиеся в виде $[\text{Ge}_2\text{O}_8]^{8-}$ (рисунок 1.27).

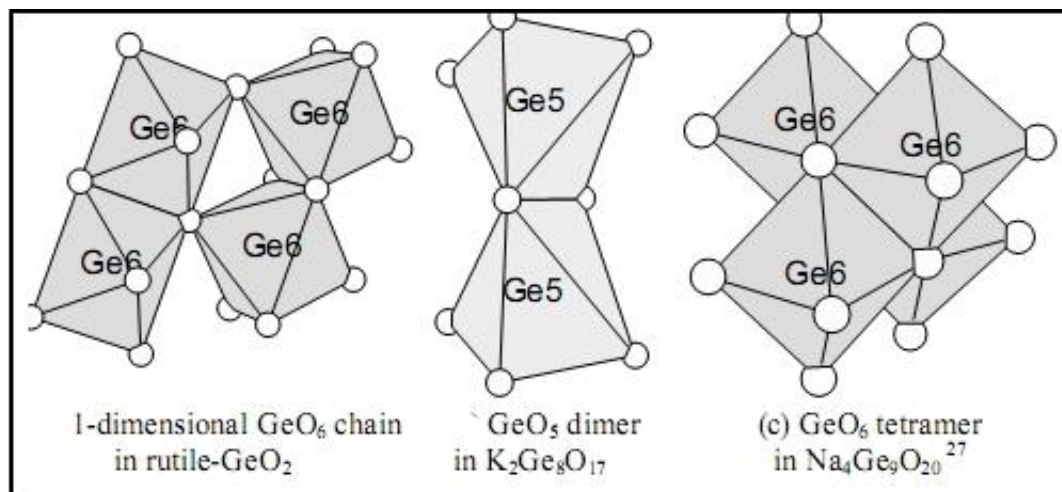


Рисунок 1.27. Структурные единицы, присутствующие в германатах.

Область составов до 30 мол. % оксида модификатора M_2O (где М – щелочной металл), характеризуется, так называемой, «германатной аномалией» [1, 78-84]. Известно, что с ростом содержания щелочного катиона в системе $\text{M}_2\text{O}\cdot\text{GeO}_2$ значение показателя преломления и плотности сначала плавно возрастают, достигают максимума, а затем снижаются, т. е. наблюдаются максимум на кривых зависимости плотности стекол и показателя преломления, и минимум – на кривых зависимости молярного объема от состава. Такого рода явление в аналогичных силикатных системах не наблюдается. Известно, что вязкость силикатных расплавов, содержащих 15–30 мол. % оксида натрия при температуре ликвидуса в 100–1000 раз

больше вязкости германатных расплавов аналогичного состава, хотя вязкость SiO_2 и GeO_2 при температурах плавления приблизительно одинаковы [66].

На рисунке 1.28 показаны зависимости физико-химических свойств щелочногерманатного стекла от состава. При добавлении оксида щелочного металла изменяются значения обеих величин в сторону значения, характерного для кристаллического оксида германия. Однако, при определенной доле R_2O направление зависимости меняется в сторону соответствующих им оксидов щелочных металлов [59]. Можно заметить, что в ряду $\text{K} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{Li}$ крайние точки смещаются в область больших показателей преломления. Интересно, что в случае литиевогерманатной системы, значение показателя преломления крайних стекол выше, чем кристаллического оксида германия гексагональной сингонии.

Подобного рода изменения физико-химических свойств от состава наблюдается в стеклах щелочноборатных систем и объясняется образованием структурных фрагментов, в которых координационное число атома бора равняется четырем. Из подобия германий- и борсодержащих стекол [85] Иванов А.О и Евстропьев К.С. [84] предположили, что в щелочногерманатных стеклах координационное число атомов германия возрастает с четырех до шести вплоть до тех составов, при которых наблюдаются максимумы плотности. Рост плотности происходит без разрыва германиевокислородной сетки с образованием немостиковых атомов кислорода, и стеклообразный каркас строится из тетраэдров $[\text{GeO}_4]$ и октаэдров $[\text{GeO}_6]$. Иванов А.О и Евстропьев К.С. полагали, что дальнейший рост содержания оксида щелочного металла приводит к уменьшению доли октаэдров $[\text{GeO}_6]$. Эту теорию также поддержали А.М. Ефимов и Е.К. Мазурина [86], которые изучили изменение рефракции щелочногерманатных стекол в зависимости от состава.

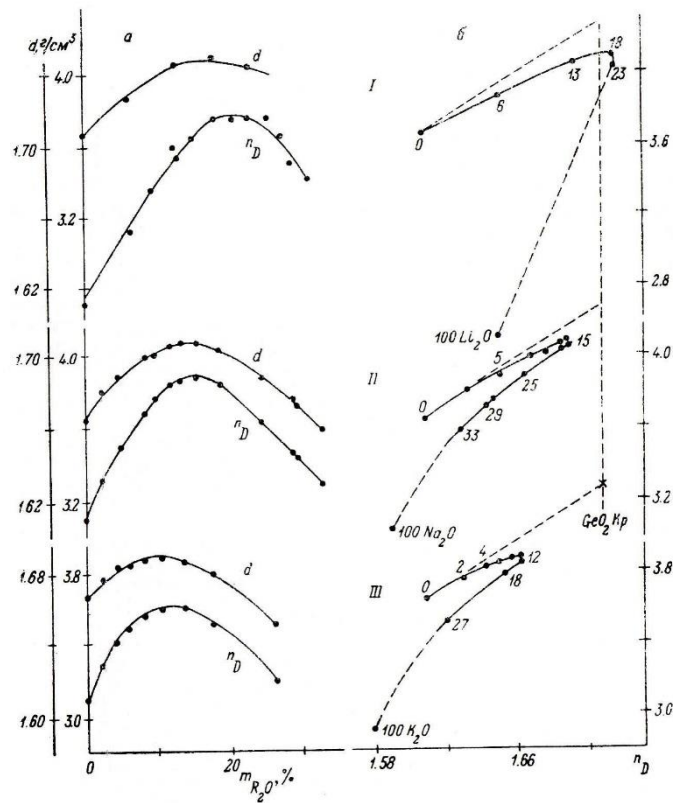


Рисунок 1.28. Зависимость плотности и показателя преломления германатных стекол от состава. а – плотность стекол бинарных систем с оксидами I – Li_2O , II – Na_2O , III – K_2O ; б – показатель преломления стекол от содержания R_2O [59].

Из анализа колебательных спектров щелочно-германатных стекол [87] следует, что максимальное содержание $^{[6]}Ge$ можно наблюдать при составах около 20 мол. % оксида щелочного металла для натрий- и калий-германатных стекол и 15 мол. % для литий-германатных систем, что коррелирует с максимумами на кривых зависимостей физических свойств стекол от состава. Из результатов изучения германатных стекол рентгеновским методом и методом рассеивания нейтронов, основываясь на оценке изменения длины связи Ge-O, была показана возможность перехода $^{[4]}Ge$ в $^{[6]}Ge$. Также, из анализа функции радиального распределения был сделан вывод об увеличении длины связи Ge-O от 1,73 для чистого оксида германия до 1,8 в щелочно-германатных стеклах содержащих 20 мол. % оксида натрия. Оценка изменения координационного числа атома германия от 4,25–4,46 до 4,53–4,68 в той же области составов, также свидетельствует о переходе $^{[4]}Ge$ в $^{[6]}Ge$ [81].

О существовании $^{[5]}\text{Ge}$ в структуре щелочно-германатных стекол можно говорить на основании результатов колебательной спектроскопии, рентгеновской дифракции, EXAFS и др. [78-80, 82, 85, 88-95]. В список кристаллических германатов, содержащих в своей структуре $^{[5]}\text{Ge}$, по разным данным, входят $\text{K}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$, Bi_2GeO_5 , PbGe_3O_7 , $\text{CaCuGe}_2\text{O}_6$, $\text{CuNd}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$, BaGe_2O_5 -II (высокобарическая фаза), $\text{La}_3\text{AlGe}_5\text{O}_{16}$, $\text{La}_3\text{GaGe}_5\text{O}_{16}$, $\text{Ce}_3\text{AlGe}_5\text{O}_{16}$, $\text{Y}_3\text{GeO}_5((\text{OH})_{0,5}\text{F}_{0,5})_3$, YAlGeO_5 и другие. Кроме того, наличие атомов $^{[5]}\text{Ge}$ и $^{[6]}\text{Ge}$ было обнаружено методом молекулярной динамики [96]. Из результатов моделирования методом молекулярной динамики можно заключить, что стеклообразный оксид германия представляет собой тетраэдрическую сетку с достаточно пористой структурой. При добавлении оксида натрия наблюдается рост количества 5-координированных атомов германия в виде пентаэдров $[\text{GeO}_5]$ (рисунок 1.29) до содержания Na_2O около 20 мол. %. Дальнейшее добавление катиона-модификатора приводит к уменьшению количества высококоординированных атомов германия. При содержании Na_2O в стекле около 30 мол. % отмечается начало процесса деполимеризации непрерывной сетки, которое сопровождается уменьшением содержания 5-координированных атомов германия за счет увеличения количества германиевокислородных тетраэдров и немостиковых атомов кислорода.

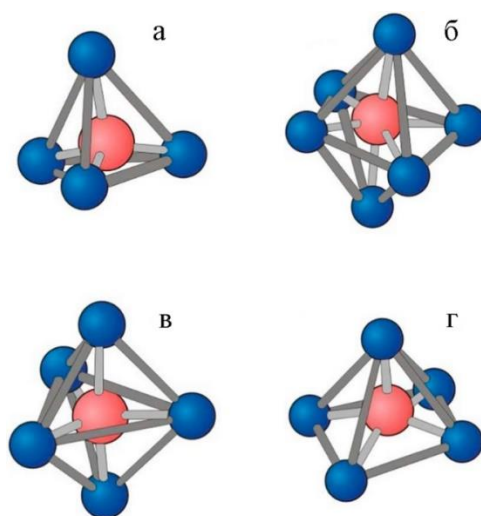


Рисунок 1.29. Структурные единицы в германатных стеклах по данным [96]: $[\text{GeO}_4]$ (а), $[\text{GeO}_6]$ (б), $[\text{GeO}_5]$: тригональная бипирамида (в) и четырехугольная пирамида (г).

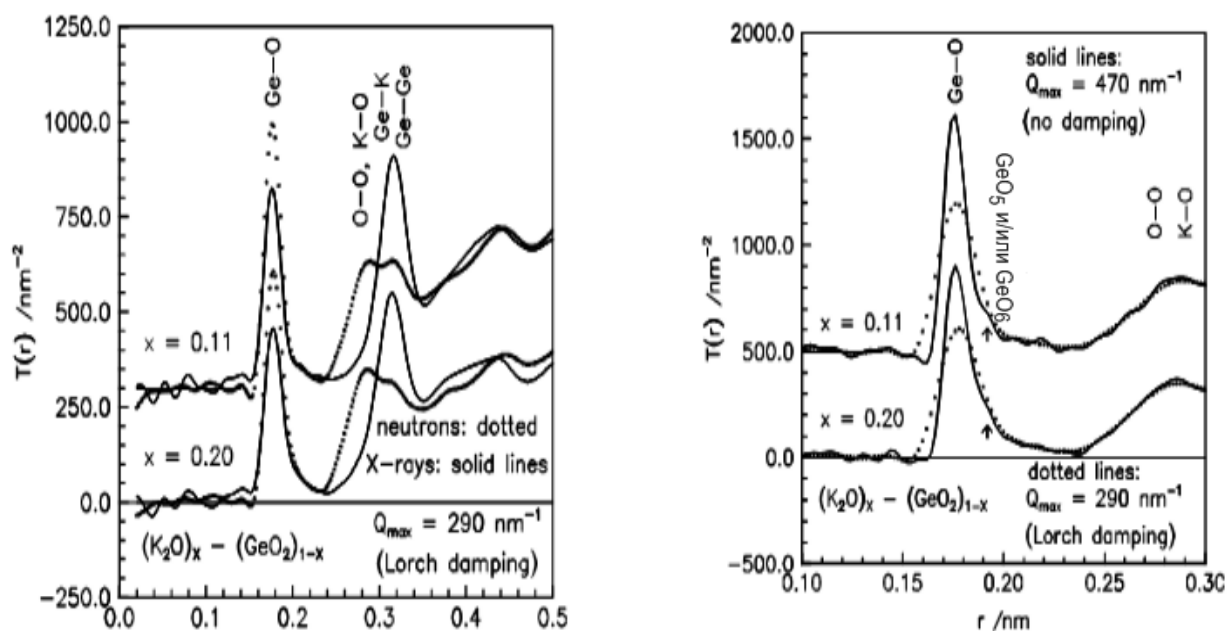


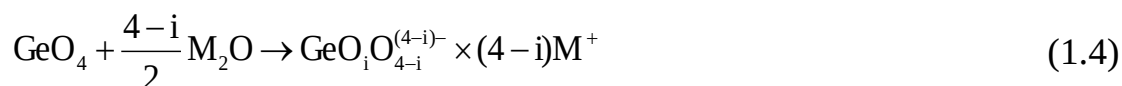
Рисунок 1.30. Результаты исследования стекол системы K_2O-GeO_2 методом рентгеновской дифракции [85, 91].

Согласно полученным данным из рентгеновской дифракции калиевогерманатных стекол (рисунок 1.30), один из пиков на дифрактограмме может быть вызван структурными единицами $^{[5]}Ge$ и/или $^{[6]}Ge$ в щелочно-германатных стеклах [85, 91]. Интерпретация спектров ЯМР щелочно-германатных стекол и расплавов натриево-германатной системы также предполагает возможность наличия как пяти- так и шестикоординированных атомов германия в низкощелочной области составов [97]. Авторы сообщают, что разделение на виды $^{[5]}Ge$ и $^{[6]}Ge$, еще не кажется простым, однако анализ областей пиков позволяет предположить, что оба вида, вероятно, будут присутствовать в значительных концентрациях. Из обзора работ, можно заключить, что существование пятикоординированных атомов германия в щелочно-германатных стеклах, является предметом споров. Теоретические исследования показывают состоятельность этой теории и предполагают переход $^{[4]}Ge \rightarrow ^{[5]}Ge \rightarrow ^{[6]}Ge$ [96, 98-100], тогда как экспериментальные результаты не всегда однозначно интерпретируются.

Однако, это не единственное разногласие среди исследователей, поскольку для объяснения «германатной аномалии» существует как минимум две теории. На основании одной из теорий добавление щелочного оксида способствует переходу германия из четырех- в шестикоординированное состояние без образования немостиковых атомов кислорода согласно реакции [101]:



Для компенсации отрицательного заряда каждая октаэдрическая структурная единица ассоциируется с двумя катионами щелочного металла. Дальнейший рост содержания катиона-модификатора приводит к тому, что содержание структурных единиц $[\text{GeO}_6]$ достигает своего максимума, наблюдается разрыв германиевокислородной сетки, который сопровождается образованием немостиковых атомов кислорода. Переходом атомов германия обратно в тетраэдрическую координацию можно описать реакцией [101]:



В то время, как при формировании октаэдров $[\text{GeO}_6]$ плотность германатных стекол растет, то появление немостиковых атомов кислорода, наоборот, приводит к уменьшению плотности [102]. По результатам ряда спектроскопических исследований было определено, что в стеклах происходит изменение координационного числа атомов германия, однако не существует однозначных данных о составах, в которых содержания октаэдров $[\text{GeO}_6]$ максимальны. Если определять отношения количества октаэдров к общему числу структурных единиц как $x/(100-x)$, аналогично тому, как рассчитывают количество боратных тетраэдров $[\text{BO}_4]$ в щелочноборатных стеклах, то можно найти ряд недостатков. Согласно традиционной модели, должно происходить непрерывное увеличение степени полимеризации сетки при увеличении координационного числа атомов германия [103]. Однако,

известно, что добавлении к оксиду германия около 1 мол. % щелочного оксида происходит уменьшение значения T_g на 100 °С и более. При содержании 2 мол. % M_2O T_g достигает своего минимума, после чего растет и достигает максимума при содержании M_2O около 15 мол. %. По мнению Шелби существование минимума T_g при малых содержаниях M_2O противоречит выше описаной модели. В связи с чем, он предположил, что данная малощелочная аномалия может быть связана с образованием немостиковых атомов кислорода, поскольку превращение тетраэдрических групп в группы $[GeO_6]$ невозможно, если сетка не содержит некоторое минимальное количество немостиковых атомов кислорода [103].

Кроме модели высококоординированного германия, существует еще одна модель – кольцевая, предложенная Хендерсоном [104], и поддержанная позже некоторыми исследователями [105]. Если следовать этой модели, то при добавлении оксида щелочного металла расположения тетраэдров $[GeO_4]$ меняется таким образом, что формируются трехчленные кольца. «Германатная аномалия», таким образом, будет вызвана увеличением длины связи Ge-O, которое вызвано внедрением катионов-модификаторов в сетку стекла. После того, как порог насыщения сети трехчленными кольцами преодолевается, можно наблюдать образование немостиковых атомов кислорода, вызванное разрывом связей Ge-O-Ge. По мнению Хендерсона результат спектральных исследований был истолкован неверно и имеющиеся факты указывают просто на удлинение связей Ge-O при добавлении к стеклу щелочных оксидов [104]. Удлинение связи происходит не за счет образования группировок GeO_6 , а за счет искажения тетраэдров $[GeO_4]$ при образовании трехчленных колец. При этом в сетке образуются меньшие пустоты, в которые могут встраиваться катионы-модификаторы, что способствует увеличению плотности стекол. Не исключается и факт образования немостиковых атомов кислорода в малощелочной области, в связи с обнаруженной закономерностью для температуры стеклования и вязкости [103]. «Германатная аномалия» в области около 15 мол. % оксида

щелочного металла связывается с насыщением сетки трехчленными циклами, после чего начинается разрушение колец и разрыв сетки с образованием немостиковых атомов кислорода.

В защиту второй теории также приводят результаты исследований натриевогерманатных стекол методом нейтронной дифракции, которые показали, что основными структурными элементами щелочно-германатных стекол являются германиевокислородные тетраэдры $[\text{GeO}_4]$ и что октаэдры $[\text{GeO}_6]$ не видны на кривых радиального распределения ядерной плотности [106]. Но более поздние исследования методом нейтронной дифракции [85] показали, что «германатная аномалия» однозначно связана с появлением групп, в которых координационное число атомов германия превышает 4. Поскольку новое плечо, появляющееся на спектрах с добавлением небольшого количества щелочного металла, не может быть выделено в отдельный пик, то оно не связано со связями Ge-O в октаэдрах GeO_6 . Однако, авторы показали, что дальнейшее улучшение разрешения в реальном пространстве не приведет к выделению второго пика Ge-O, в связи с чем, вопрос о точном содержании единиц GeO_5 не может быть решен методом нейтронной дифракции.

Таким образом, на данный момент не существует однозначной теории, которая объяснила бы все особенности структурных перестроек, происходящих в германатных стеклах с изменением состава. Вероятно, что обе теории имеют право быть рассмотрены во избежание потери данных. В связи с этим, в этой работе учтены оба подхода, и при описании германатных систем будет учтена возможность образования, как трехчленных колец, так и высококоординированных атомов германия (рисунок 1.31).

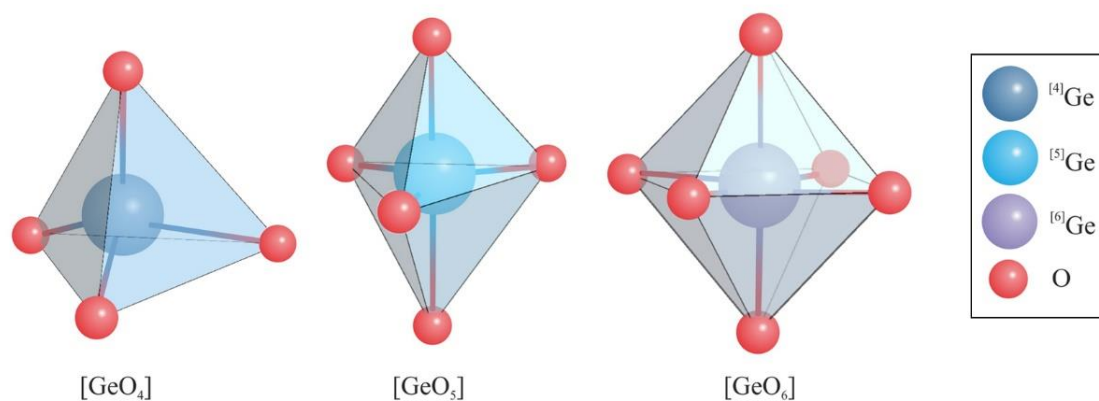


Рисунок 1.31 Структурные группировки, присутствующие в германатных системах.

1.4. Исследования оксидных расплавов

1.4.1. Экспериментальные исследования структуры силикатных и германатных стекол и расплавов

В данном разделе представлен обзор методов исследования силикатных и германатных систем, позволяющих получить информацию о структуре, координационных числах атомов кремния и германия, о распределении группировок и о перестройках сетки. Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) является одним из наиболее эффективных методов исследования силикатных систем, особенно при проведении исследований стеклообразных образцов и расплавов. Особенностью метода является возможность получить представления о распределении Q^n -видов в стеклах и расплавах в зависимости от состава и температуры. Существует множество работ по спектроскопии комбинационного рассеяния стекол в широком диапазоне составов (содержание SiO_2 – от 100 до 33,3 мол. %, катионы – модификаторы от Cs до Mg) [37, 107-110]. Установлено, что спектры комбинационного рассеяния силикатных стекол в целом подобны спектрам соответствующих по составу кристаллических фаз, вместе с тем линии в спектрах комбинационного рассеяния стекол значительно уширены из-за разброса в длинах связей Si-O и углов между ними вследствие неупорядоченного строения стекол. Существует гораздо меньше работ по

спектроскопии комбинационного рассеяния расплавов силикатных систем. Наиболее значимые результаты опубликованы в работах Бьерна Майсена, многолетние исследования которого посвящены изучению структуры и свойств силикатных и алюмосиликатных систем под влиянием температуры и давления [52, 111, 112]. В работах показано, что высокочастотная часть спектров КР силикатных расплавов, так же, как и стекол, несет информацию о колебаниях немостиковых атомов кислорода в тетраэдрах Q^n , с той разницей, что полосы уширены и смещены в сторону низких частот. На рисунке 1.32 приведены результаты расчета концентрация структурных единиц расплавов в зависимости от температуры и показано, что данные системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ отличаются от данных систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ тем, что при уменьшении Li/Si с LS2 до LS3, по-видимому, изменяется влияние температуры на распределение единиц измерения. Для состава LS2 влияние температуры в диапазоне температур, достижимом без зарождения кристаллов, неотличимо от нуля [52].

За последние тридцать лет можно отметить ряд работ, посвященных исследованию силикатных стекол и расплавов методом спектроскопии КР, в которых используются различные подходы к интерпретации спектров силикатных расплавов [113-119]. Наиболее стандартной моделью разложения высокочастотной области спектра комбинационного рассеяния является моделирование контура в виде суперпозиции трех линий гауссовской формы [118]. На рисунке 1.33 приведен пример моделирования спектра КР расплава состава $33\text{Na}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2$.

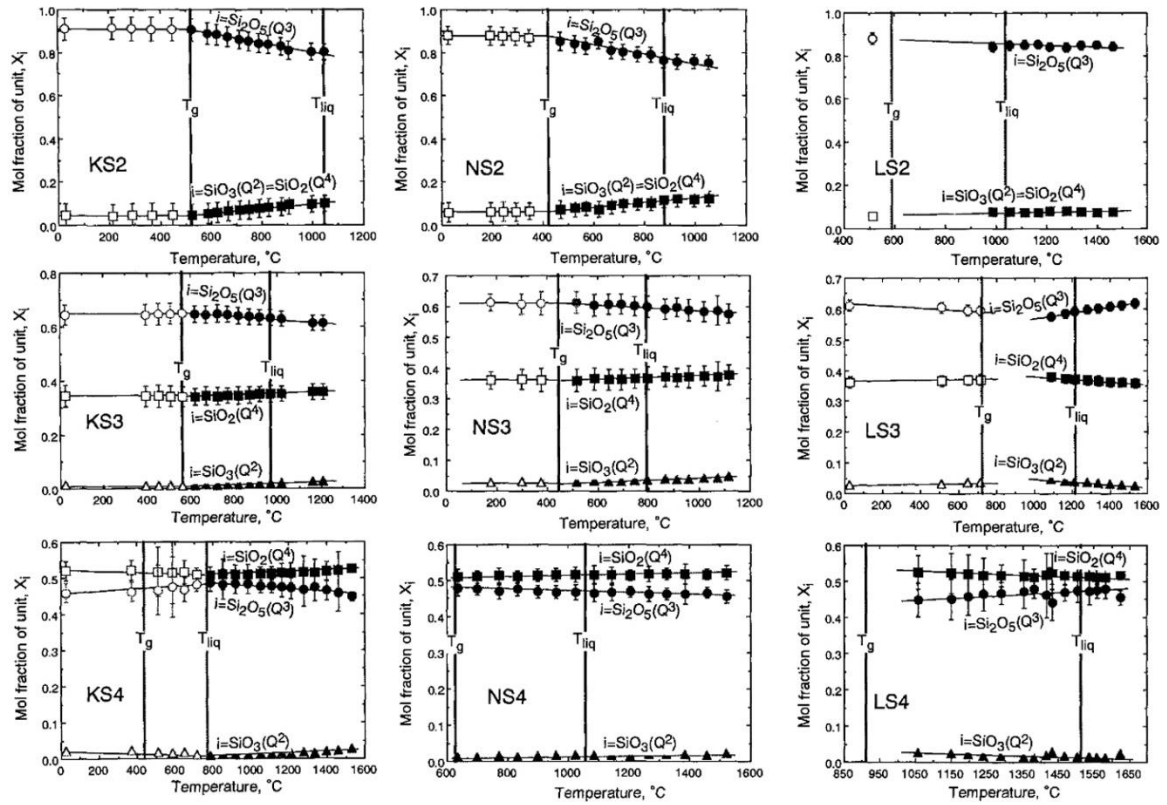


Рисунок 1.32. Температурная зависимость распределения структурных единиц для ди-, три- и тетрасиликатов K, Na и Li. Также показаны средние значения при 25 °C, а также температуры стеклования и температуры ликвидуса для композиций. Составы: KS2 – $K_2Si_2O_5$, KS3 – $K_2Si_3O_7$, KS4 – $K_2Si_4O_9$, NS2 – $Na_2Si_2O_5$, NS3 – $Na_2Si_3O_7$, NS4 – $Na_2Si_4O_9$, LS2 – $Li_2Si_2O_5$, LS3 – $Li_2Si_3O_7$, LS4 – $Li_2Si_4O_9$ [52].

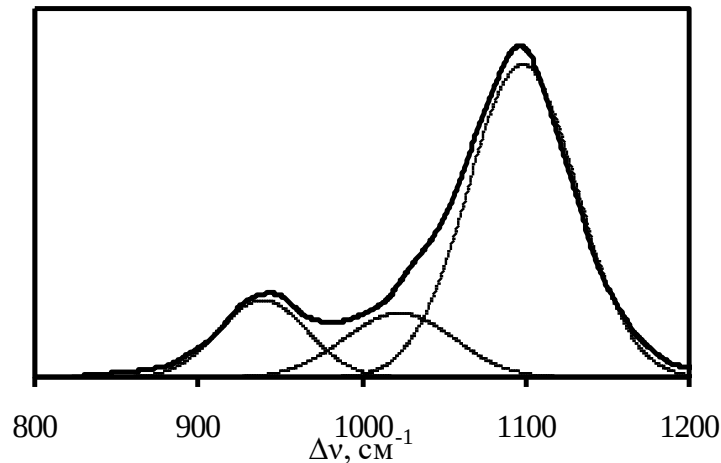


Рисунок 1.33. Моделирование высокочастотной области спектров КР стекол и расплава состава $33Na_2O \cdot 67SiO_2$ [118].

Полосы около 1100 и 950 $см^{-1}$ являются характерными полосами структурных единиц Q^2 и Q^3 . Данный подход также применялся для обработки спектров расплавов щелочносиликатных систем в работах

Майсена [52] и расплавов системы K_2O-SiO_2 [120]. Однако, в работах [52, 118, 120] авторами не приводится интерпретации полосы около 1100 см^{-1} , что осложняет получение количественных характеристик. В связи с этим, были рассмотрены возможные варианты, учитывающие более сложные формы линий, обусловленные колебаниями структурных единиц Q^n [116]. Авторы рассматривают, так называемые, парциальные спектры КР и предполагают, что каждая группировка Q^n имеет свой собственный парциальный спектр, чья форма не зависит от концентрации отдельного типа Q^n -вида в образце стекла. На рисунке 1.34 приведен результат моделирования спектра КР стекла состава $32,9K_2O \cdot 67,1SiO_2$ при 729°C .

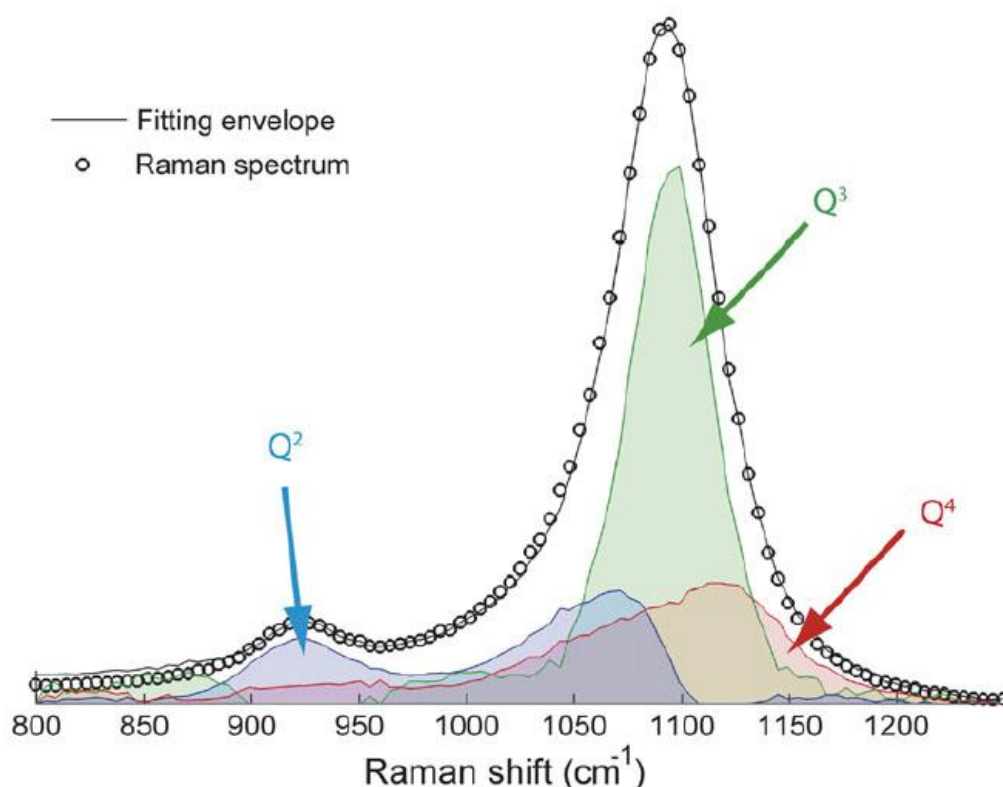


Рисунок 1.34. Моделирование высокочастотной области спектров стекла и расплава состава $32,9Na_2O \cdot 67,1SiO_2$ при 729°C [116].

В работе [117] для описания тонких структурных особенностей силикатных стекол и расплавов развивается более сложная интерпретация спектров КР, рассматривающая не только ближайшее окружение (Q^n -распределение), но и влияние второй координационной сферы центральных атомов кремния, то есть влияние соседних кремнекислородных тетраэдров.

Для такой классификации используют следующие обозначения: $Q^{a/bbb}$, где «a» указывает тип центрального тетраэдра Q , а символ «b» – тип соседних тетраэдров Q , связанных с ним мостиковыми связями. В таблице 1.2 приведены определенные частоты характеристических линий и их обозначения для кристаллических ди- и метасиликатов лития, взятые из этой работы.

Таблица 1.2.

Частоты характеристических линий и их обозначения для кристаллических ди- и метасиликатов лития, взятые из работы (Fuss et al., 2006).

Частота колебаний, см ⁻¹			$Q^{a/bbb}$
Li ₂ Si ₂ O ₅ крист.	Li ₂ SiO ₃ крист.	Li ₂ SiO ₃ расплав	
–	835	838	$Q^{1/2}$
921	–	943	$Q^{2/33}$
–	976	980	$Q^{2/22}$
1015	1019	1015	$Q^{3/322}$
1101	–	1052	$Q^{3/332}$
–	–	1088	$Q^{3/333}$

Еще более сложная интерпретация представлена в работе [119]. Авторы предполагают, что частота колебания определяется не только второй координационной сферой, но и существенно зависит от того, в какие структуры, в частности кольцевые, включены тетраэдры. Для детального описания кремнекислородных тетраэдров в зависимости от их окружения и сверхтонкой структуры, было предложено новое обозначение [119]:

$$Q_{i(n_1t, n_2q, n_3h, \dots)}^{jklm}$$

где i – число мостиковых атомов кислорода центрального кремнекислородного тетраэдра, коэффициенты j , k , l , и m соответствуют Q^j , Q^k , Q^l , и Q^m , которые являются смежными кремнекислородными тетраэдрами, а коэффициенты t , q , и h соответствуют треугольному, квадратному и гексагональному типам колец, в которые входит кремнекислородный тетраэдр, а n_1 , n_2 , и n_3 – номера соответствующих колец многоугольника.

На рисунке 1.35 показан результат моделирования высокочастотной области спектров стекла и расплава дисиликата натрия в рамках этой модели.

Авторы выделяют 16 видов кремниево-кислородных тетраэдров, различающихся ближним окружением, второй координационной сферой и сверхтонкой структурой. При переходе от стекла к расплаву наблюдается изменение положения всех полос, частота колебаний уменьшается на 20–40 см^{-1} в связи с, так называемым, температурным сдвигом. Также отмечается, что значения ширины на полувысоте (FWHM) полос расплава несколько больше, чем стекла.

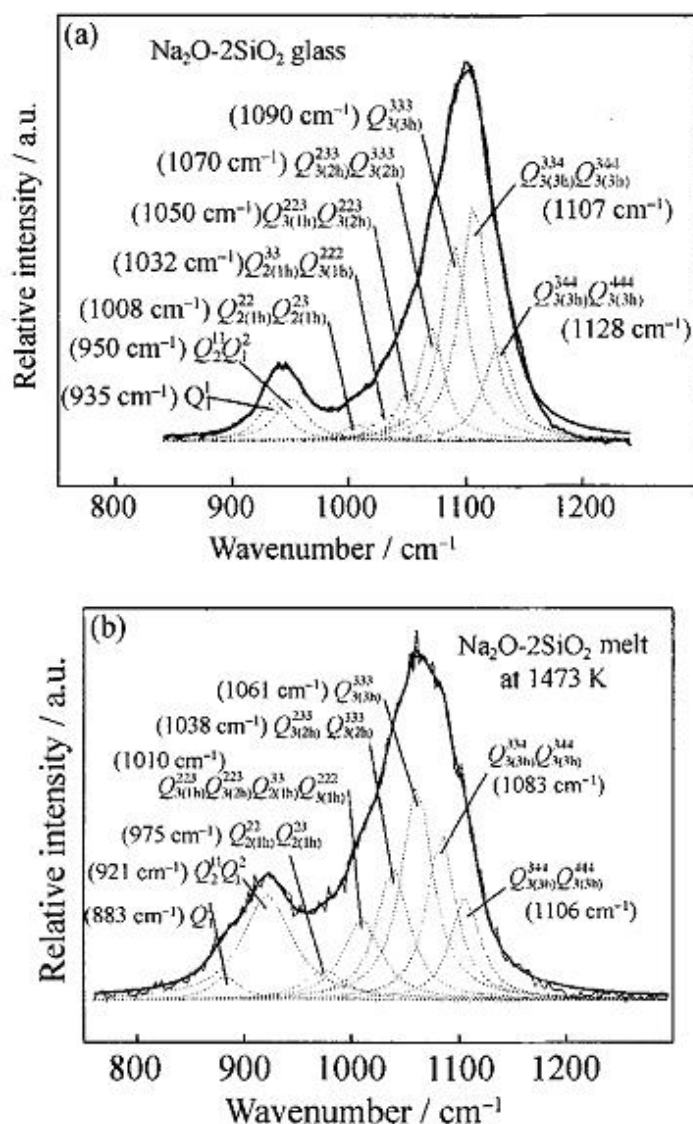


Рисунок 1.35. Моделирование высокочастотной области спектров стекла и расплава дисиликата натрия в работе [119].

Одним из немногих методов, который также позволяет получить информацию о количестве структурных единиц в оксидных системах, является метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР). В своей работе,

посвященной изучению структуры силикатных стекол, Маекава получил результаты, которые до сих пор являются ориентиром и используются для сопоставления с новыми данными [38]. В работе приведены концентрации структурных единиц в системах $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ и $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$, а также рассчитаны константы равновесия между ними (таблица 1.3).

Таблица 1.3.

Значение констант равновесия k_n (Maekawa et al., 1991).

	$\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$	$\text{K}_2\text{O-SiO}_2$
k_3	0,08	0,02	0,01
k_2	0,30	0,06	0,01
k_1	—	0,14	0,02

Позже методом ЯМР были проведены исследования стекол литиевосиликатной системы составов вплоть до ортосиликата лития [121], которые позволили оценить концентрации структурных единиц в стеклах и рассчитать константы равновесия между структурными единицами в стеклах (таблица 1.4).

Таблица 1.4.

Значение констант равновесия k_n в литиевосиликатных стеклах [121].

Li_2O , мол. %	k_n	$k_n = [Q^{n+1}][Q^{n-1}]/([Q^n])^2$
37,5	k_3	0,055 [без учета Q^1]
44,4	k_2	0,044
50	k_2	0,082
54,5	k_2	0,088
58,3	k_1	0,258
61,5	k_1	0,062
64,3	k_0	—

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния многократно исследовались стекла щелочно-германатной системы: $\text{K}_2\text{O-GeO}_2$ [122], $\text{R}_2\text{O-GeO}_2$, $\text{R} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ и Cs [90], $x\text{Rb}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{GeO}_2$, где x изменялся в пределах от 0 до 0,6 [92] и др. Хотя из результатов известно, что в области составов до 30 мол. % оксида модификатора действительно наблюдаются дополнительные полосы на спектрах, которые связаны с «германатной аномалией» [1, 2, 79, 80, 82-84], к сожалению, ни одна из приведенных работ не содержит полной интерпретации полос. В работах [81, 123, 124] щелочно-германатная система изучалась методами колебательной спектроскопии

более подробно, однако количественные характеристики не были получены. Можно выделить ряд работ, которые играют ключевую роль при интерпретации спектров комбинационного рассеяния германатных стекол и расплавов. Так, в самой цитируемой работе приводятся спектры стекол систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ в области составов до метагерманата в сопоставлении со спектрами кристаллических германатов [87]. В работе [122] также проводится сопоставление со спектрами КР германатов, выявлены отличия структуры германатных и силикатных стекол с изменением состава. Работа Камитсоса посвящена колебательной спектроскопии рубидиевогерманатных стекол $x\text{Rb}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{GeO}_2$ в широком диапазоне составов, что позволило изучить структуру стекол в зависимости от молярной доли Rb_2O в диапазоне $0 \leq x \leq 0,60$ [92]. Спектры соответствующих кристаллических фаз, GeO_2 -кварца, GeO_2 -рутила, $\text{Rb}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, $\text{K}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$, $\text{K}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ и K_2GeO_3 , также были изучены спектроскопическими методами для более точной интерпретации спектров стекла. Низкочастотная область спектров КР представляется в виде суперпозиции гауссианов, однако не все они интерпретируются (рисунок 1.36). Авторы показали, что при очень низком содержании ($x \leq 0,01$) Rb_2O происходит перераспределение тетраэдров GeO_4 в кольцах, меньших, чем те, которые встречаются в GeO_2 типа кварц и стеклообразном GeO_2 . Авторы предполагают, что в составе стекла могут присутствовать ^{61}Ge .

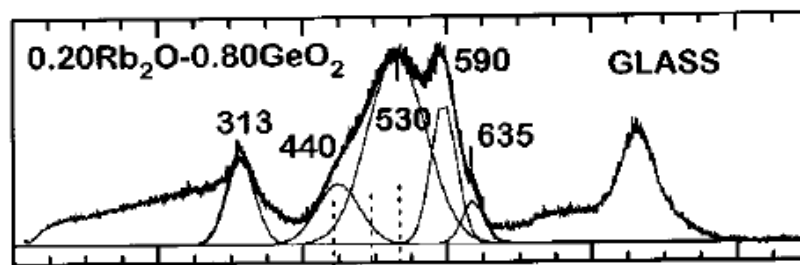


Рисунок 1.36. Разложение низкочастотной части спектра стекла состава $0,20\text{Rb}_2\text{O}-0,80\text{GeO}_2$ (Kamitsos et al., 1996).

В работе [1] также интерпретация касается не всех полос в спектрах КР, однако предлагается общая структурная картина германатных стекол, которая совместима с присутствием доли более высоко-координированных атомов Ge, КЧ которых либо пять, либо шесть.

Новую теорию, отличную от той, которой придерживались предыдущие исследователи, предложил Хендерсон в своей работе [2] после исследования стекол состава M_2O-GeO_2 , где $M = Li, Na, K, Rb$ и Cs . В работе определены максимумы плотности у стекол состава 17, 15 и 10 мол. % для Li_2O , Na_2O и K_2O соответственно. Максимум при 15 мол. % и минимум при 32,5 мол. % были измерены для Rb_2O , в то время как стекла Cs_2O показали максимум при 17,5 мол. %. Изменения координации $^{[4]}Ge$ на $^{[6]}Ge$ не наблюдалось. Предполагается, что «германатная аномалия» является следствием образования небольших 3-членных колец GeO_4 при добавлении в стекло оксида щелочи. Маленькие кольца вызывают увеличение плотности. Максимум аномалии достигается, когда дальнейшее образование небольших колец не может произойти без напряжения сетки стекла.

При объединении положений обеих теорий (традиционной и кольцевой) впервые была предпринята попытка провести системный анализ спектров КР литиево-, натриево- и калиевогерманатных стекол и расплавов в работе [81]. В работе показаны как возможности существования $^{[4]}Ge$, $^{[5]}Ge$, $^{[6]}Ge$, так и выявлены отличия в структуре щелочно-германатных систем в зависимости от типа катиона-модификатора и его содержания. Спектры КР представлены в виде суперпозиции линий гауссовской формы, как в низко-, так и в высокочастотной областях, однако количественных соотношения распределения структурных единиц получено не было.

Структура стекла или расплава исследована тогда, когда может быть получено распределение структурных единиц системы в зависимости от температуры и состава. Как уже отмечалось выше, для получения подобных данных из спектроскопии КР можно учитывать количественные

характеристики системы, полученные из исследований методом ЯМР. Однако, для германатных систем подобные исследования затруднены в связи с низкой чувствительностью ядра германия ^{73}Ge , как итог, получением умеренно широких линий в симметричных средах в очень широком диапазоне химических сдвигов. Считается, что для крупных комплексов и молекул сигналы становятся слишком широкими, чтобы их можно было интерпретировать с помощью ЯМР-спектрометра с высоким разрешением.

Однако, существует ряд исследований, в которых продемонстрирована четкая корреляция формы ЯМР-сдвигов с координационным числом атома германия, причем увеличение координации приводит к сдвигу на более низкие частоты [97, 125, 126]. Несмотря на то, что изотропные химические сдвиги трудно измерить с высокой точностью из-за ширины пиков, качественно определены структурные единицы, содержащие атомы германия с координационным числом более 4. Хотя спектры ЯМР ^{73}Ge , как правило, могут быть легко получены с хорошей чувствительностью, большие квадрупольные взаимодействия обычно приводят к плохому разрешению участков в оксидах и ограничивают его применимость при характеристике материалов, где ожидается присутствие атомов Ge в различной координации, что можно проиллюстрировать на примере $\text{K}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$. Октагерманат калия – это единственный щелочной германат с четко определенным ^{51}Ge [127]. Структура содержит четыре отдельных германиево-кислородных единицы, три из которых содержат ^{4}Ge , а одна - ^{51}Ge . Таким образом, спектр ^{73}Ge содержит перекрывающиеся вклады для всех четырех участков в соотношении 1:1:1:1, что создает очень сложный внешний вид (рисунок 1.37), из которого не могут быть разумно получены экспериментальные параметры для ^{51}Ge . Хотя попытка деконволюции этих данных бесполезна, спектр, показанный в качестве эталона, имеет некоторое сходство с экспериментальным спектром.

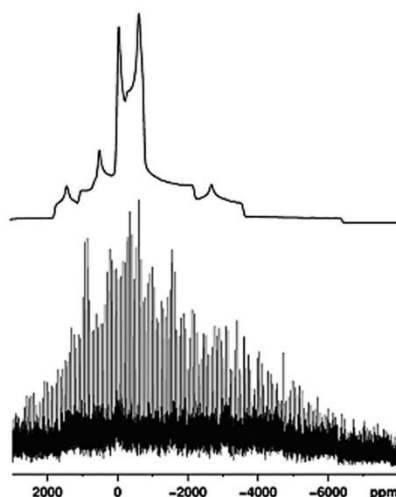


Рисунок 1.37. ^{73}Ge ЯМР $\text{K}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$ (четыре участка Ge) с прогнозируемыми параметрами CASTEP (вверху) и экспериментальным спектром QCPMG (внизу) [126].

Из анализа областей пиков на спектрах ЯМР германатных стекол, приведенных в [97] авторы заключили, что, вероятно, оба вида ^{51}Ge и ^{61}Ge , будут присутствовать в значительных концентрациях. Измеренные доли немостиковых атомов кислорода, которые начинают появляться только при ~ 19 мол. % Na_2O , и наличие максимума в средней координации Ge согласуются с предыдущими исследованиями другими методами.

Кроме того, после сравнения данных по молярному объему для стекол и жидкостей, высказано предположение, что в высокотемпературных расплавленных германатах натрия температура значительно влияет на координацию германия.

Таким образом, несмотря на многочисленные экспериментальные исследования по германатным стеклам, единого мнения об их структуре и причине появления «германатой аномалии» нет. Также как нет и количественного распределения высококоординированных атомов германия и Q^n -единиц в зависимости от состава, типа катиона-модификатора и температуры. Поскольку из данных ЯМР невозможно получить количественной интерпретации, то в диссертационной работе вся

экспериментальная информация о распределении германатных группировок определяется из спектроскопии комбинационного рассеяния.

1.4.2. Моделирование структуры оксидных систем

В связи с возрастающей потребностью количественного описания и изучения различных процессов в оксидных расплавах и стеклах, актуальным является моделирование структуры и свойств многокомпонентных систем. Термодинамическое описание расплавной фазы дает возможность определить условия процессов плавления и дифференциации и сформулировать разнообразные методики для использования в материаловедении и геологических исследованиях. Термодинамический подход позволяет вычислить полный энергетический баланс, что необходимо для изучения возможности проявления процессов частичного плавления, ассимиляции и смешения магм. Другая важная роль, которую выполняет моделирование, основанное на термодинамическом подходе, состоит в систематизации и интерполяции разнородных экспериментальных результатов, полученных для расплавов и стекол различного состава. Особенно актуально это для магматических систем, так как экспериментальный охват почти неограниченного диапазона составов природных магм всегда будет неполным [128]. Кроме того, многообещающим направлением является моделирование структуры и свойств оксидных систем для физики высоких энергий, а также в промышленности и медицине. По сравнению со своими кристаллическими аналогами, стекла обладают хорошей ионной проводимостью благодаря открытой структуре в аморфном состоянии. Кроме того, ионно-легированные стекла могут иметь весьма разнообразную область применения в фотонных устройствах, включая лазеры, светодиоды, устройства отображения, оптические волноводы и волокна, запоминающие устройства и датчики температур [129, 130]. Учитывая то многообразие составов, которое возможно синтезировать с учетом существующих катионов-

стеклообразователей и модификаторов, предполагается, что моделирование их структуры и поведения в зависимости от состава, температуры и прочих условий значительно сократит время и трудозатраты. В связи с вышесказанным широкое развитие получили численные методы моделирования структуры и свойств стекол и расплавов. Из наиболее распространенных и зарекомендовавших себя методов можно отметить расчеты из первых принципов и термодинамическое моделирование.

Методы молекулярной динамики широко используются для решения различных задач при моделировании структуры оксидных систем. Так как силикатные системы являются наиболее изученными экспериментально и являются модельными, то очевидно, что ряд исследователей посвятили множество работ изучению особенностей их поведения [131-138]. Метод молекулярной динамики позволяет определить, как координацию атомов, так и особенности их структурного положения. Показано, что моделирование строения природных расплавов позволяет хорошо описывать их свойства, так примером может служить линейная зависимость молярного объема силикатных расплавов от температуры в диапазоне 1000–2200 °С. Результаты моделирования указывают на то, что натрий является доминирующим носителем заряда для высококремнистых расплавов, таких как риолит, за исключением очень высоких температур, когда вязкость достаточно низкая, и ионы, образующие сетку, становятся очень подвижными [133].

Моделирование структуры расплава Na_2SiO_3 методом молекулярной динамики проведено в работе [139]. Авторы определили, что основная реакция, происходящая в расплаве, описывается типом А (рисунок 1.38), тогда как распределение Q^n – единиц происходит согласно реакциям замещения (рисунок 1.39).

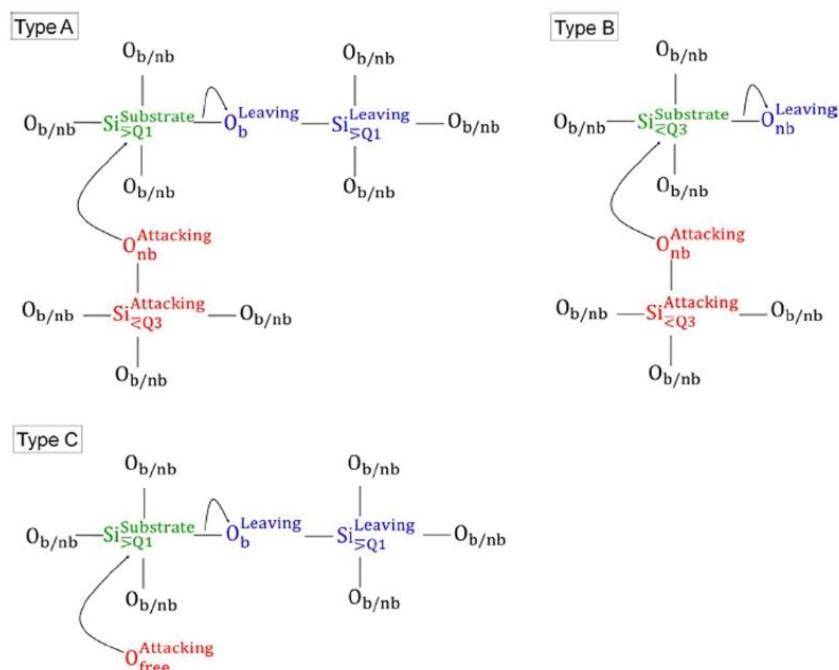


Рисунок 1.38. Типы реакций в расплаве Na_2SiO_3 [139].

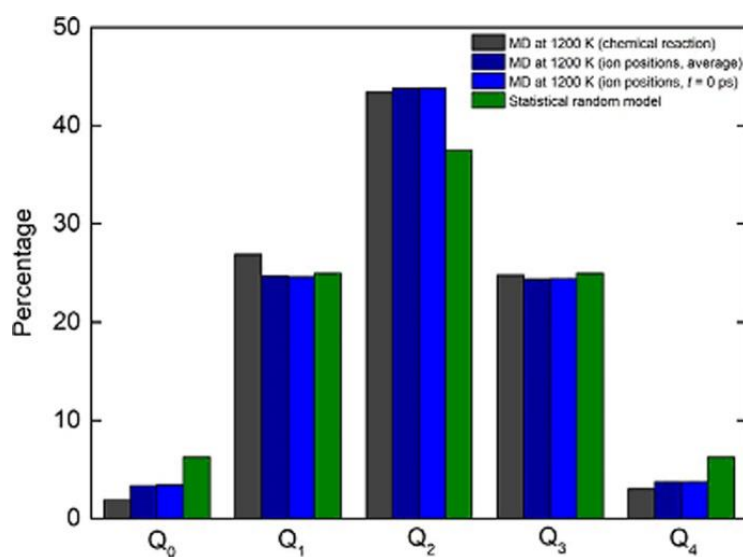


Рисунок 1.39. Распределение Q^n единиц в расплаве Na_2SiO_3 по данным молекулярной динамики [139].

Зависимость структуры стекла состава $33\text{M}_2\text{O}-67\text{SiO}_2$ в зависимости от типа катиона модификатора методом молекулярной динамики получена в работе [140]. Атомарная визуализация показала (рисунок 1.40), что немостиковые атомы кислорода сами организуются в формы длинных цепочек или каналов. Эти каналы разделяют всю кремнекислородную сетку на множество подсетей, которые окружены концевыми атомами O^- . Этот

эффект отчетливо проявился на примере натрий- и литийсодержащих силикатных стеклах. Однако, эти каналы не наблюдались для калиевой системы, так как калий имеет ионный радиус, близкий к радиусу кислорода, что приводит к гомогенной структуре.

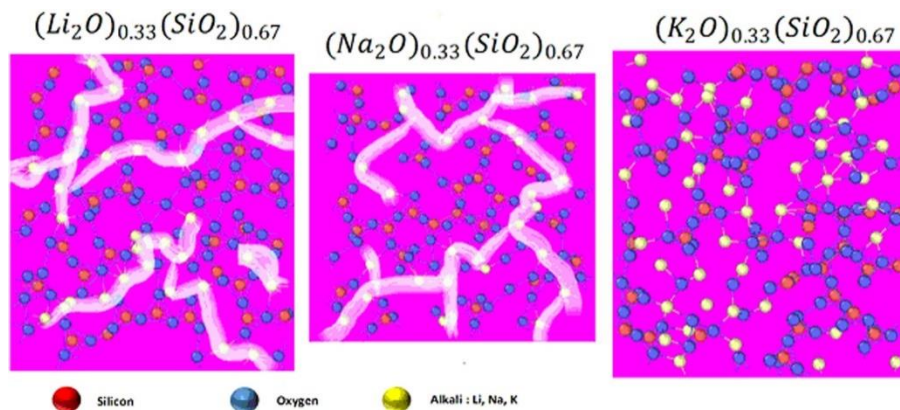


Рисунок 1.40. Визуализация структуры стекол $33M_2O-67SiO_2$ ($M = Li, Na, K$) [140].

Не смотря на достоинства и возможности метода молекулярной динамики, германатные системы этим методом изучались редко. Были проведены работы по изучению влияния температуры и давления на координацию атомов германия в GeO_2 [141-145]. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными (рисунок 1.41).

Моделирование структуры щелочных германатов методом молекулярной динамики ограничено натриево-германатными стеклами [96, 98-100]. В этих работах затронуты вопросы структурных изменений и особенности «германатной аномалии» при изменении состава. Результаты моделирования, включая изменения плотности, координационного числа атомов Ge и средней длины связи между атомами O и Ge при увеличении содержания щелочи, показывают хорошую сходимость с экспериментальными результатами. Отдельно отмечаются сложности при выделении GeO_5 единиц. Симуляция КР спектров показывает наложение линий для GeO_4 , GeO_5 , GeO_6 структурных единиц (рисунок 1.42). Различные модели дают разные количественные соотношения шести- и пятикоординированных атомов для одних и тех же составов. При этом

авторы сходятся во мнении, что GeO_5 единицы следует учитывать, так как они являются промежуточными при образовании GeO_6 из GeO_4 .

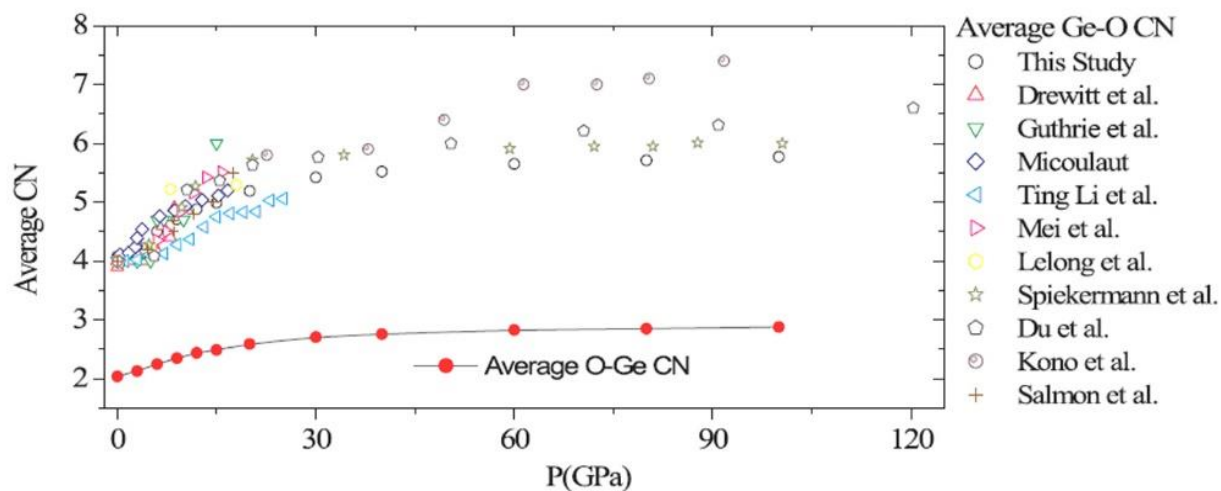


Рисунок 1.41. Изменение координационных чисел Ge-O и O-Ge при увеличении давления в GeO_2 [141].

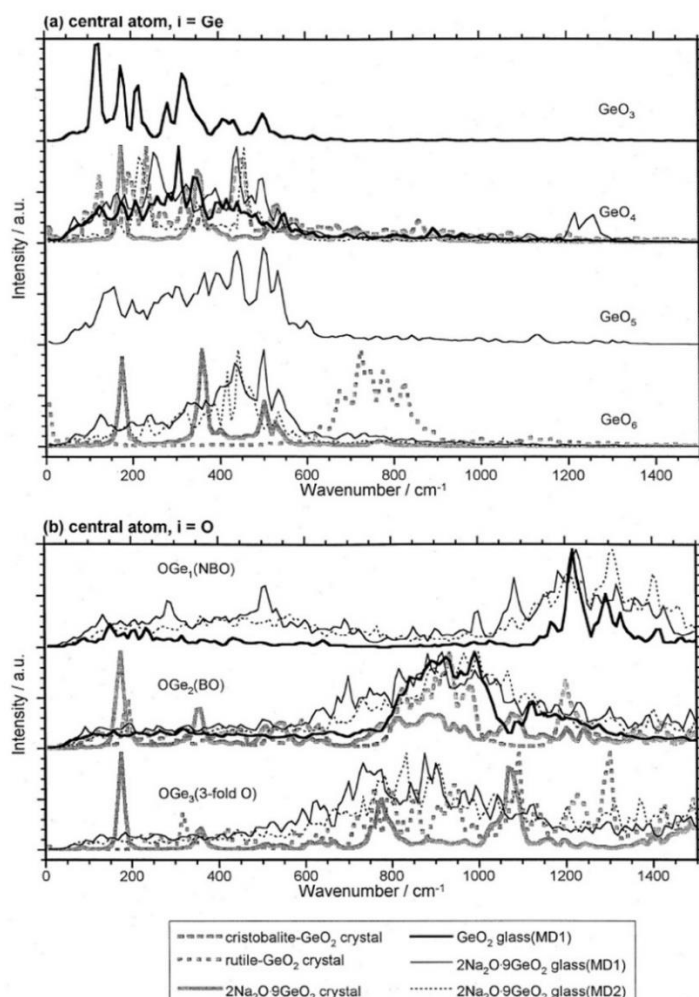


Рисунок 1.42. Симуляция КР спектров для индивидуальных структурных единиц [100].

В работе [146] предложена модель структуры щелочных германатных стекол по расчетам статистической механики и теории топологических ограничений (рисунок 1.43). Авторы сравнивают экспериментальные данные по модулю упругости и температуры стеклования стекол с результатами своей модели и модели предложенной Хэнноном [147]. Основное отличие этих двух моделей состоит в том, что Ханнон отдавал ключевую роль в образовании «германатной» аномалии пятикоординированным атомам германия, тогда как Вейш показывает, что физические свойства лучше описываются при наличии шестикоординированных атомов германия (рисунок 1.44). При этом авторы не рассматривают возможные отличия в зависимости от типа катиона модификатора в системе M_2O-GeO_2 .

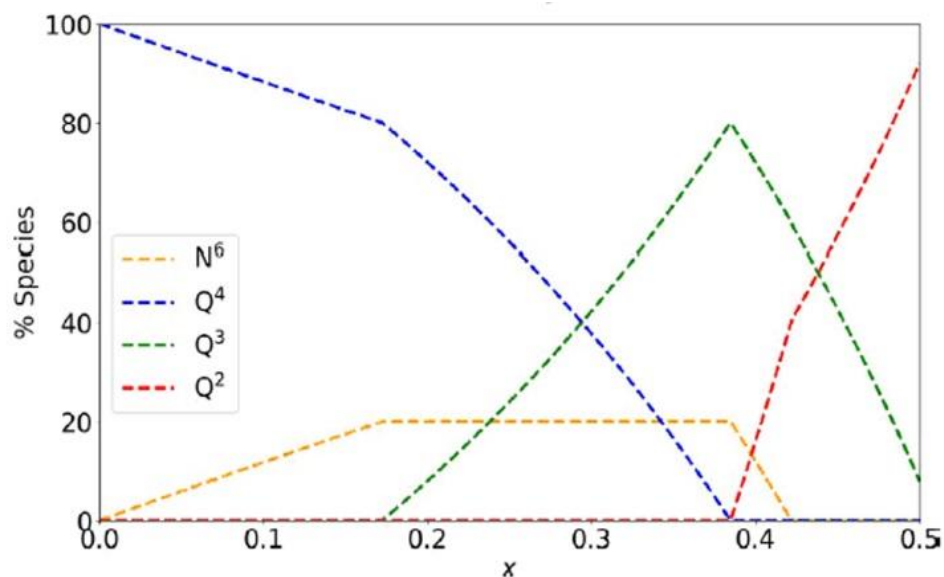


Рисунок 1.43. Модельное распределение содержания структурных группировок в германатном стекле в зависимости от содержания оксида щелочного металла [146].

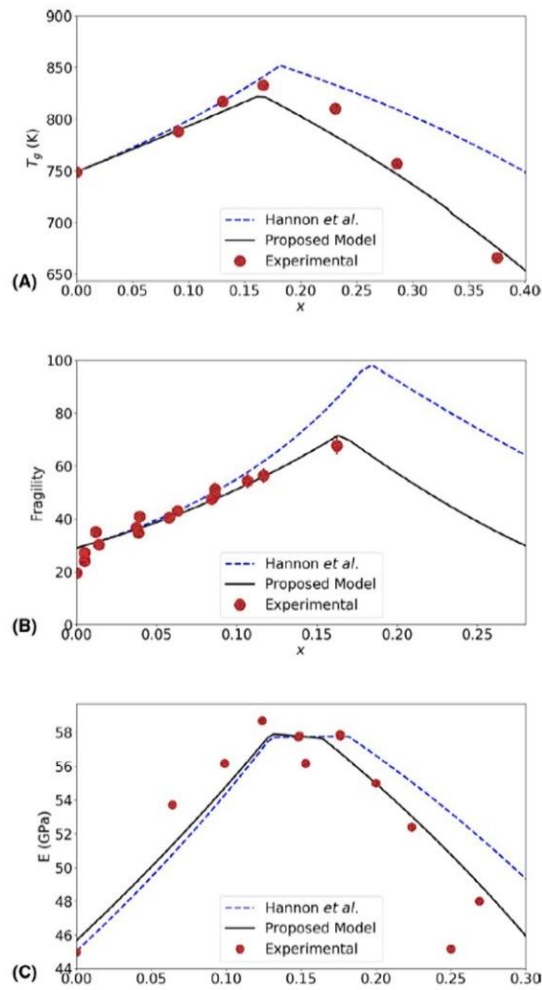


Рисунок 1.44. Сравнение экспериментальных данных с результатами моделирования [146, 147].

В статье [148] предложен статистический подход к описанию Q^n распределения в силикатных стеклах M_2O-SiO_2 ($M = Li, Na, K$), показано хорошая сходимость с экспериментальными данными (рисунок 1.45).

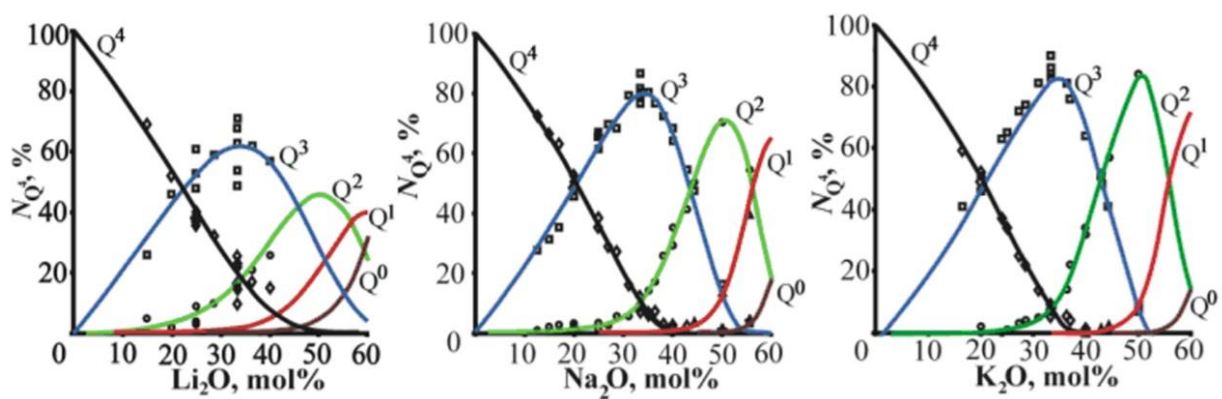


Рисунок 1.45. Распределение Q^n в стеклах системы M_2O-SiO_2 ($M = Li, Na, K$) [148].

1.4.2.1. Классификация физико-химических моделей

Компьютерное исследование процессов физико-химических взаимодействий и превращения вещества в системах, а также их структуры и свойств зачастую основано на термодинамическом моделировании [149, 150]. Ключевая роль при этом принадлежит методам и алгоритмам, используемым для расчетов химических равновесий с определением компонентного и фазового состава сложных природных систем. Можно выделить два основных направления в области моделирования, направленного на расчет химических равновесий. Первый метод основан на алгоритме расчета равновесий по константам стехиометрических уравнений реакций. В США, западноевропейских странах, Исландии, Австралии, Японии среди множества серийных рабочих компьютерных программ подавляющее большинство реализует именно этот алгоритм [151-153]. Второе направление основано на методе минимизации свободной энергии. Среди зарубежных геохимиков можно выделить Марка Гиорсоу и Яна Кармайкла, которые опубликовали работы, основанные на минимизации. В течение первой половины 80-х годов они осуществили научную программу решения проблемы компьютерного моделирования эволюционных физико-химических процессов в системах с участием магм основного состава. Программа представляет создание базы входных термодинамических данных, включая компоненты расплава, теоретическое обоснование и математическую постановку, создание вычислительного алгоритма и программы. В итоге получены нетривиальные геохимические результаты, дающие новое понимание и объяснение термодинамическим механизмам в геохимии. Программы на основе алгоритмов минимизации распространены в меньшей степени, однако из них можно выделить WATEQ, MINEQL, TRANQL, GIBBS, CHOICE, в которых можно рассчитывать химические и геохимические равновесия при растворении, кристаллизации, испарении, конденсации, горения, взрыва и т.д. Необходимо упомянуть о широко известном в Америке программном комплексе MELTS, изучение которого

входит в курс многих университетов. В ряде работ [154, 155] опубликованы результаты исследований силикатных расплавов методом термодинамического моделирования. К сожалению, недостатком комплекса является ограниченная по составам база данных и невозможность ее модернизации с учетом новых результатов эксперимента.

В самом начале перехода к компьютерным методам расчета химических равновесий, в конце 60-х – начале 70-х годов в Институте геохимии СО АН СССР, (г. Иркутск) [156-162] в Институте геохимии и аналитической химии АН СССР, (г. Москва) и на кафедре геохимии МГУ [163-167], в Институте геологии и геофизики СО АН СССР, (г. Новосибирск) [168-171] был сделан однозначный выбор в пользу методов минимизации. Позднее такой же выбор сделан украинскими геохимиками [172, 173]. В США во второй половине 60-х годов XX века Г. Хельгесон [174-179] продемонстрировал возможности компьютерного моделирования необратимой эволюции на основе принципа частичного равновесия. Им к началу 70-х годов разработаны математическая модель, вычислительный алгоритм, методы формирования базы термодинамических данных; создана компьютерная программа; и, что, по-видимому, главное – показан принципиально новый подход к моделированию физико-химических процессов с учетом их необратимости на примере модели образования метасоматической зональности гидротермальных месторождений. Именно в те годы благодаря Г. Хельгесону сделан решающий прорыв – переход на компьютерную технологию имитации и моделирования физико-химических процессов в геохимических объектах. Г. Хельгесон наглядно показал, что компьютерное моделирование открывает неведомый ранее путь изучения геохимических процессов с сохранением их полного физико-химического содержания, с многообещающей перспективой научных открытий. Свой подход к компьютерной технологии моделирования химического массопереноса Г. Хельгесон строил с помощью аппарата стехиометрических уравнений реакций и констант их равновесия. Последователи Г. Хельгесона

продолжали работать в рамках формализма стехиометрических уравнений реакций и констант их равновесия и не помышляли о «смене курса» на методы минимизации. Инерция мощного толчка Г. Хельгесона оказалась растянутой на два десятилетия [180].

Существенный элемент любой физико-химической модели многокомпонентных расплавов состоит в возможности вычисления свободной энергии Гиббса расплавной фазы как функции температуры, давления и состава. Все остальные термодинамические свойства могут быть тогда выражены как функции свободной энергии и ее производных по отношению к независимым переменным T , P и X . Хотя для вывода термодинамических свойств расплава была выбрана свободная энергия Гиббса как зависимая переменная, к таким же результатам приведет использование других параметров (энтальпии, энтропии и т. д.).

Разнообразие моделей, предложенных для описания свободной энергии силикатных расплавов, можно классифицировать на кластерные и стехиометрические. В общем, кластерный подход рассматривает растворимые фазы сложного состава, при котором число химических единиц (частиц или кластеров), смешанных в растворе, больше, чем число термодинамических компонентов (ранга матрицы состава частиц). Стехиометрический подход рассматривает простой раствор, в котором число химических частиц равно числу компонентов. Смешение в обоих типах растворов может быть идеальным и неидеальным. При температуре T (в Кельвинах) и давлении P (в барах) мольная свободная энергия Гиббса любой фазы может выражаться, как:

$$G = \sum_i^n x_i \mu_i \quad (1.5)$$

где n – число компонентов или частиц (кластеров), x_i – мольная доля, μ_i – химический потенциал i -го компонента или частицы. Последний определяется соотношением

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (1.6)$$

где R – газовая постоянная и a – активность.

Для любого компонента или частицы стандартный химический потенциал μ^0 может быть вычислен из:

$$\mu^0 = \Delta_f H^{Tr, Pr} + \int_{Tr}^T C_p dT - T[S^{Tr, Pr} + \int_{Tr}^T \frac{C_p}{T} dT] + \int_{Pr}^P V dP, \quad (1.7)$$

где $\Delta_f H^{Tr, Pr}$ и $S^{Tr, Pr}$ – соответственно стандартная энтальпия образования и энтропия (по третьему закону) при стандартных температуре ($T = 298,15$ К) и давлении ($P = 1$ бар), а C_p и V являются пока еще неопределенными функциями теплоемкости и объема минерала или частицы расплава. Стандартное состояние, которое мы используем в этой главе – это состояние с активностью равной единице для любого чистого минерала или частицы расплава при любых температуре и давлении [181]. Функция, задаваемая уравнением (1.5), является кажущейся свободной энергией образования [182], которая не учитывает теплоемкости и энтропии элементов. Это принятое упрощение, так как свойства элементов взаимно аннулируются при достижении любого равновесного состояния.

Кратко рассмотрим формализм стехиометрического и нестехиометрического алгоритмов. Для постановки задачи необходим явный вид энергии Гиббса как функции чисел молей химических веществ. Энергия Гиббса гетерогенной системы задается уравнением (1.8):

$$G = \sum \alpha G_\alpha, \quad (1.8)$$

где G_α – энергия Гиббса фазы α .

Для каждой фазы выполняется уравнение: (1.9)

$$G = \sum_i \mu_i n_i \quad (1.9)$$

где n_i – мольная доля, μ_i – химический потенциал i -го компонента или частицы.

Это уравнение является точным термодинамическим соотношением и следствием аддитивности (экстенсивности) энергии Гиббса.

В уравнение (1.9) входят химические потенциалы веществ, составляющих данную фазу. Это, ни в коем случае, не константы, а функции температуры, давления и чисел молей.

$$\mu = \mu(T, p, n_i) = \mu(T, p, x_i) \quad (1.10)$$

В отличие от энергии Гиббса химические потенциалы – это интенсивные величины. Они зависят только от состава фазы, но не от ее количества. Поэтому иногда обсуждение удобно проводить, введя новые переменные – число молей фазы n и состав фазы x_i

$$X_i = \frac{n_i}{n}, n = \sum_i n_i, \quad (1.11)$$

где n_i – мольная доля, x_i – фаза.

Для простоты, чтобы избежать множества индексов можно ограничиться случаем расчета равновесного состава в гомогенной системе. Тогда, уравнение (1.12)

$$\min \sum_i n_i \cdot \mu_i(n_i)$$

$$A\vec{n} = \vec{b} \quad (1.12)$$

$$n_i \geq 0$$

дает окончательную математическую задачу для нахождения равновесного состава. При записи уравнения не использованы представления о химических реакциях, поэтому такая запись математической задачи и соответствующие алгоритмы нахождения минимума (1.12) называются нестехиометрическими. Задача (1.12) называется условной минимизацией, поскольку минимум по числам молей ищется при ограничениях, задаваемых уравнениями материального баланса. Можно решить уравнение материального баланса и перейти от набора чисел молей к набору химических переменных. При подстановке получается стехиометрическая формулировка задачи расчета равновесного состава:

$$\min \sum_i n_{0,i} \cdot \mu_i(\xi_i) + \sum_j \xi_j \cdot \Delta_{\text{r}ij}(\xi_j) \quad (1.13)$$

ξ_i из области допустимых значений.

Задача (1.13) относится к безусловной минимизации, поскольку химические переменные независимы между собой. Единственным отличием является то, что химические переменные должны находиться в области допустимых значений. Алгоритмы нахождения минимума (1.13) называются стехиометрическими. Естественно, что задачи (1.12) и (1.13) должны приводить к одному результату. Это две разные записи одного и того же явления.

Кластерные модели (speciation models). Как и в случае вычисления равновесия в газовых и водных растворах, оптимальное выражение функции свободной энергии расплава могло бы базироваться на реальных частицах и полимерах, присутствующих в системе. В кластерной модели мольная свободная энергия Гиббса расплава G_{melt} , состоящего из n частиц, вычисляется по формуле (1.3). В условиях равновесия G_{melt} достигает

минимального значения, удовлетворяющего ограничениям сохранения общего состава:

$$X_j = \sum_i^{nsp} \nu_{ij} x_i, \quad (1.14)$$

где X_j – мольная доля j -го компонента и ν_{ij} – стехиометрическое количество j -го компонента в i -ой частице.

Поскольку число частиц в реальной системе больше, чем число термодинамических компонентов, математические методы, как для вычисления кластерных моделей, так и для обратного вычисления фазовых отношений достаточно сложны. Для любого состава расплава необходимы итерационные методы, чтобы определить равновесное распределение частиц расплава, а, следовательно, и их термодинамические свойства. Итерационное вычисление химического равновесия для любого сколько-нибудь сложного расплава осуществляется путем решения системы нелинейных уравнений или с использованием методов минимизации свободной энергии [183-185].

Одно из преимуществ кластерной модели над стехиометрической формализацией состоит в том, что большая часть энергии растворения в этом случае обусловлена механическим и конфигурационными членами смешения, в связи с чем, смешение между частицами обычно близко к идеальному. Например, Энжи [186] показал, что кластерная модель для шпинелевых твердых четырехкомпонентных растворов имеет гораздо меньшее отклонение от идеальности, чем классическая модель взаимного солевого раствора [187]. Предварительные исследования Боттинги и Рише [188] и Боттинги и др. [189] говорят о том, что для описания ликвидусных отношений неидеальное смешение должно быть обязательно между многими частицами, если их общее число принято небольшим.

Развитию кластерного подхода мешает присущее силикатному расплаву сложное строение (см. краткий обзор Боттинги и др. [189]). Спектроскопические [190, 191], рентгеновские [192, 193] и ЯМР-исследования [194] крайне важны, так как они определяют тип и состав присутствующих молекул (частиц), но до настоящего времени эти данные не носили количественного характера. К тому же эти методы применялись главным образом к стеклам, и поэтому была необходима экстраполяция, чтобы судить о частицах расплава. Сейчас, используя все доступные методы исследования, стало возможным получить количественные данные о структурных единицах, как стекол, так и расплавов [111, 116, 118]. В геологической литературе предложены разнообразные виды частиц для термодинамического моделирования расплавов, включая полимеры [45, 195], ионные частицы [196, 197] и нейтральные частицы, повторяющие стехиометрию ликвидусных минералов [188, 198]. Быстрое распространение спектроскопических данных по силикатным стеклам и расплавам (см. работы Майсена [190, 191]) дает возможность определять отдельные частицы расплава на основе свойственного им отношения числа немостиковых кислородов к числу четырехкоординированных катионов.

В своем первом обзоре термодинамических моделей силикатных расплавов Боттинга и Рише [188] предложили структурную систему расплава, основанную на нейтральных частицах, отвечающих стехиометрии конечных членов ликвидусных минералов в любой данной системе. Они определили химический потенциал частиц как:

$$\mu_k = \mu_k^\circ - T\Delta_m \bar{S}_k + \Delta_m \bar{H}_k \quad (1.15)$$

и использовали уравнения Флори-Хьюггинса и Ван-Лаара для вычисления парциальной мольной энтропии и энтальпии смешения. В применении к двойным и тройным системам при давлении 1 атм. их модель упрощается до стехиометрической, так как число частиц, рассматриваемых в каждой

системе, равно числу компонентов. Определено, что 32 бинарные системы (большинство с конечными членами типа смешанных оксидов) хорошо моделируются таким способом со средним отклонением между вычисленными и экспериментальными ликвидусными составами в 2,2 % по массе. Остальные 21 бинарные системы полностью воспроизвести не удалось, причем неудача была приписана сложностям, вносимым ликвидусными минералами переменного состава, и небинарной природе некоторых из систем.

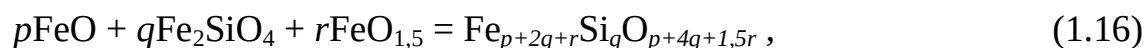
В системах, которые Боттинге и Рише удалось хорошо смоделировать, средние отклонения несколько больше, чем экспериментальные погрешности (приблизительно 1 % по массе и 5–10 °C для систем, изученных с приемлемой точностью), и больше, чем можно было бы допустить для представления и систематизации имеющегося большого объема ликвидусных данных. Это явилось следствием того, что большинство термодинамических данных для частиц расплава, особенно энтальпию плавления, пришлось оценивать.

Существует лишь несколько полных структурных моделей, в которых термодинамические параметры всех частиц найдены в явном виде, что дает возможность вычислить свободную энергию расплава для любого состава. Рассмотрим несколько примеров, иллюстрирующих некоторую произвольность в выборе базиса частиц Хасти и др. [199] предложили модель (подобную модели Бернема), в которой структурные единицы расплава, в основном повторяющие стехиометрию ликвидусных минералов, смешиваются идеально. Термодинамические функции минералов и частиц расплава взяты из сводок, основанных главным образом на калориметрических данных, и согласованы не самым лучшим образом с погрешностью этих данных или оценены при отсутствии соответствующей экспериментальной информации. Хасти и Боннелл [200] обобщили часть этих данных по частицам в системе $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ и

использовали алгоритм минимизации свободной энергии, чтобы показать, что в различных частях этой многокомпонентной системы расчетные значения активностей компонентов расплава неплохо сопоставимы с экспериментальными. Хотя существующая калибровка их модели не воспроизводит фазовые отношения в точности [200], предсказательные достоинства модели хорошо проявляются в возможности вычислить свободную энергию расплава в шестикомпонентной системе. Чтобы оценить правомочность основных допущений данной модели, касающихся стехиометрии расплавных комплексов и их идеального взаимодействия, необходимы дополнительные калибровки с использованием данных по фазовым равновесиям.

Боттинга и др. [189] использовали прежнюю модель [188], но предприняли полные вычисления частиц расплава в системе MgO-SiO_2 . Они остановились на комплексах, повторяющих по составу ликвидусные фазы: MgO , Mg_2SiO_4 , $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ и Si_4O_8 . Авторы подробно описали общие калибровочные процедуры, посредством которых можно вычислить шесть параметров взаимодействия между этими частицами в рамках регулярных растворов исходя из экспериментальных фазовых диаграмм. При этих вычислениях они использовали данные Кармайкла и др. [201] по Cr_1 , свойства минералов по Хелгесону и др. [202] и свои оценки энтальпий образования всех частиц.

Альтернативная кластерная модель как обобщение работы Флуда и Кнаппа [196] разработана Бьеркманом и др. [203, 204], которые анализировали системы PbO-SiO_2 и Fe-O-SiO_2 , не ограничиваясь стехиометрическими частицами расплава. Ими использована калибровочная процедура, в ходе которой вид частиц вычислялся. В последней системе с компонентами FeO , Fe_2SiO_4 и $\text{FeO}_{1,5}$ реакции образования частиц имеют вид:



где p , q и r – целые числа. Для того чтобы эти частицы состояли из кремнекислородных тетраэдров, связанных вершинами, наложены ограничения: $p \leq -1$, $q \geq 2$ и p меняется в пределах от $-p = q - 1$ до $-p = 2q$. Все взаимодействия между частицами приняты идеальными: $a_i = x_i$. Сравнение расчетных значений X_{FeG} с экспериментальными измерениями a_{FeO} позволяет вычислить уточненные значения свободной энергии. Эта операция продолжается до тех пор, пока не будет найден набор частиц и значений свободной энергии, наилучшим образом воспроизводящий экспериментальные данные. Бьеркман сообщает, что экспериментальные измерения активности при $X_{\text{FeO}} > 0,65$ можно воспроизвести в пределах оцененной погрешности, лишь включив дополнительно частицы $\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, которые вместе с FeO являются преобладающими частицами. При $X_{\text{FeO}} < 0,60$ наилучшая подгонка экспериментальных активностей получается при включении в рассмотрение частиц $\text{Fe}_3\text{Si}_6\text{O}_{15}$. Помимо достижения превосходного воспроизведения экспериментальных данных по активностям найденные величины свободных энергий частиц позволяют хорошо воспроизвести ликвидусные данные в этой системе.

Модели стехиометрических растворов. Альтернативой кластерному подходу является описание термодинамических свойств расплава с помощью набора компонентов расплава, т. е. минимального набора химических веществ, необходимого для описания всей интересующей области в пространстве составов. Поскольку число химических формул («частиц») равно числу компонентов, нет необходимости в итерационных методах для того, чтобы выразить составы в виде линейной комбинации компонентов. По этой причине стехиометрический подход имеет значительное преимущество; калибровка термодинамических параметров (стандартного состояния и параметров смещения), а также и расчеты равновесия с помощью этих моделей значительно облегчены.

При стехиометрическом подходе к равновесию минерал – расплав все реакции расписываются по базисному набору формул компонентов расплава с учетом состава ликвидусных фаз. Компоненты по определению имеют те же формулы, что и смешиваемые «частицы», так что при обсуждении простых растворов термины компонент и частицы используются с равным успехом. Компоненты могут иметь формулы простых оксидов (например, SiO_2 , CaO), кратных оксидов (Si_4O_8 , Ca_8O_8) и (или) комбинаций оксидов (например, Ca_2SiO_4 , $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_8$) без какого-либо сходства с реальными частицами, присутствующими в расплаве. Так Пелтон и Бландер [205] и Берман и Браун [206] использовали простые оксиды для моделирования фазовых отношений в различных синтетических системах, от двойных до четверных, в то время как Боттинга и Рише [188] и Гиорсо и др. [207] использовали комбинации оксидов и кратные оксиды для моделирования синтетических и природных систем соответственно. Компоненты должны охватывать всю интересующую нас область составов и, более того, в строгом термодинамическом смысле покрывать все доступное пространство составов. Последнее уточнение связано с тем, что химические потенциалы становятся бесконечными, когда состав расплава приближается к составу любого компонента, например, если мы выберем в качестве компонентов MgO и MgSiO_3 , то химический потенциал MgO будет стремиться к минус бесконечности при приближении состава расплава к MgSiO_3 . Однако с практической точки зрения эти граничные эффекты можно свести к минимуму, если в данном конкретном случае состав расплава никогда не приближается к составу компонентов. Этот прагматический подход позволил Гиорсо и др. [208] моделировать природные расплавы с использованием компонентов, которые по большей части повторяют формулы минералов. Модель, таким образом, упрощается, так как требуется описать лишь часть полного пространства составов с выбранными компонентами. Если нарушить ограничения этой модели и попытаться вычислить химические потенциалы, например, для состава Mg_2SiO_4 , то окажется, что химические потенциалы

бесконечны, и что нарушение непрерывности свойств раствора неожиданно приводит к выходу расчетных равновесных составов фаз за пределы положительных содержаний компонентов.

Важный практический аргумент в выборе между стехиометрической и кластерной моделями состоит в количестве, типе и качестве имеющихся данных для оценки различных параметров модели. При стехиометрическом подходе необходимо задать параметры в стандартном состоянии для минимального числа химических соединений расплава и упор переносится на определение активностей компонентов. При кластерном подходе параметры в стандартном состоянии должны быть определены для большего числа частиц, что компенсируется более простыми выражениями для коэффициентов активности [181].

Первую основательную попытку применить стехиометрический подход к силикатным расплавам предпринял Баррон [209], который использовал симметричное, независимое от температуры уравнение Маргулеса (регулярный раствор) для описания активностей компонентов в нескольких тройных системах. Берман и Браун [206] предложили термодинамическую модель силикатных расплавов, которую они применили к системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при давлении 1 атм. Именно эта система служит наиболее строгим тестом для моделей расплава, поскольку в ней определяются ликвидусные поля 15 минералов, которые в минимальной степени усложнены влиянием взаимной растворимости (помимо муллита, который исключен из рассмотрения). В дополнение изучены поля стабильной и метастабильной ликвации в областях CaO-SiO_2 и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ треугольника составов. Эта модель была расширена Берманом [207] и применена к четверной системе $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при давлении 1 атм. Большое число подгоночных параметров в этой модели позволило точно аппроксимировать равновесную диаграмму плавкости этой системы.

Альтернативная модель, объединяющая некоторые преимущества стехиометрического и кластерного подходов, предложена Бландером и Пелтоном [210, 211], ставившими своей целью систематизацию обширного объема данных по термодинамическим свойствам расплавов в синтетических системах. В этой модели в качестве компонентов также использовались простые оксиды, но заранее предполагалось образование доминирующих частиц (структурирование) в расплаве. Для того чтобы сделать состав, при котором происходит максимальное упорядочение, подгоночным параметром, использовано модифицированное уравнение квазихимического смешения Гуттенхейма [212]. Вывод полных уравнений приведен Пелтоном и Бландером [211]. С различными допущениями эту квазихимическую модель можно распространить на тройные и четверные системы, что обсуждалось Пелтоном и Бландером [211].

Применение модели к бинарным системам дает блестящее воспроизведение различных типов экспериментальных данных. Одна из сильных сторон этой модели состоит в том, что она позволяет хорошо проводить экстраполяции к температурам и составам, не использованным в калибровках. Например, оценки активностей компонентов в тройных системах исходя из бинарных параметров смешения очень удачны. Тем не менее для того, чтобы описать равновесные отношения в тройных системах, таких, как $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, с такой же точностью, как и в бинарных системах, требуются эмпирические расширения бинарных калибровок.

Таким образом, из многих различных попыток сформулировать термодинамические модели многокомпонентных расплавов можно сделать определенные общие выводы. Ни одна из предложенных моделей не имеет всех тех качеств, которые можно пожелать: универсальности, соответствия в некоторой степени физической структуре расплава и способности точно воспроизводить все имеющиеся данные применимости к магматическим

системам, возможности экстраполировать за пределы условий калибровки и предсказательной силы.

Стехиометрический подход представляется более прямым и непосредственным методом для систематизации и интерполяции между имеющимися многочисленными экспериментальными данными, особенно данными по фазовым равновесиям. Методы калибровки достаточно строги, а модели гибки для представления данных с точностью в пределах погрешности их измерений. Основная проблема этого подхода состоит в том, что эмпирические модели могут потерять свою предсказательную способность по мере усложнения уравнений смешения, требующихся для более точного описания данных. В этом отношении важным вопросом остается создание и тщательное тестирование стратегий для предсказания поведения тройных и более высокого порядка систем исходя из данных по двойным и тройным системам [210, 213-215].

Кластерный подход наиболее фундаментален, так как макроскопические термодинамические свойства в принципе можно соотнести с физической структурой расплава. Конфигурационную энтропию расплавов в этом случае можно оценить довольно точно при условии, что частицы расплава выбраны верно. Математические процедуры в кластерном подходе, особенно итеративные методы, необходимые для калибровки, более сложны, что представляет собой серьезный барьер из-за затрат времени, усилий и денег при использовании этого метода для многокомпонентных систем. Единственным преимуществом кластерного метода может стать его предсказательная способность. Если принять минералы за аналоги частиц расплава, представляется вполне правдоподобным, что число частиц в безводных системах можно описать в рамках бинарных и тройных взаимодействий, а, следовательно, изучить в двойных и тройных системах. В той степени, в какой при переходе к четверным и более высокого порядка системам не возникает новых частиц, а взаимодействия носят идеальный

характер, можно было бы предсказывать фазовые отношения в системах любой сложности.

И, наконец, необходима также большая дополнительная экспериментальная работа, которая даст исходную информацию для физико-химических моделей. Хотя в течение последних лет многие большие пробелы в экспериментальных данных заполнены, еще требуется много прямых измерений теплот плавления в дополнение к данным, касающимся некоторых особенностей расплавов, которые начинают обращать на себя внимание. От экспериментаторов ожидаются данные не только по макроскопическим свойствам, таким, как теплоемкость, стабильность фаз и параметры смещения, но также и по микроскопическим свойствам, требующимся для расшифровки структуры расплава.

1.4.2.2. Обзор моделей силикатных систем

Силикатные стекла и расплавы являются классическими, в связи с чем на их примере проводится развитие различных подходов к описанию оксидных стеклообразующих систем. Можно хронологически проследить, как развивались методы исследования их структуры, условий равновесия, поведения в зависимости от состава и внешних факторов и др., которые впоследствии применялись для систем-аналогов. Равновесие в силикатных расплавах можно описать, используя лишь термохимические константы реакции взаимодействия оксида металла с кремнеземом. Такая модель была предложена Тупом и Самисом [216]. Туп и Самис использовали уравнение, описывающее равновесие между ионами кислорода в различных структурных позициях в следующей форме:



где O^- – концевые, O^0 – мостиковые атомы кислорода, O^{2-} – свободные ионы кислорода, не входящие в тетраэдры SiO_4 . Константа равновесия реакции (1.17) равна:

$$K = \frac{[O^0] \cdot [O^{2-}]}{[O^-]^2} \quad (1.18)$$

Туп и Самис предположили, что величина K зависит только от типа катиона и температуры, но не зависит от состава расплава. Согласно их модели, SiO_2 и M_2O взаимодействуют с образованием силикатных анионов, причем часть O^{2-} остается в свободной форме. В рамках этой модели было получено следующее выражение для константы равновесия реакции (1.17):

$$K = \frac{(4N_{SiO_2} - [O^-]) \cdot (2 - 2N_{SiO_2} - [O^-])}{4[O^-]^2} \quad (1.19)$$

Уравнение (1.19) позволяет рассчитать концентрации $[O^-]$, $[O^{2-}]$ и $[O^0]$, если известна величина константы равновесия реакции. Для расчета констант равновесия и активности оксидов металлов в силикатных расплавах Туп и Самис использовали величину изменения свободной энергии реакции:

$$\frac{\Delta G_T^{оксид}}{RT} = -\ln \frac{1}{k} = \ln k \quad (1.20)$$

Полагая, что свободная энергия смешения компонентов силикатного расплава пропорциональна концентрации концевых атомов кислорода можно получить следующее выражение для $\Delta G_T^{смеш.}$:

$$\Delta G_T^{смеш.} = \frac{\Delta G_T^{оксид}}{2} [O^-] \quad (1.21)$$

Константы равновесия k , рассчитанные для ряда бинарных силикатных расплавов приведены в таблице 1.5.

Несмотря на всю свою привлекательность с термодинамической точки зрения теория Тупа и Самиса не дает ответа на вопрос о закономерностях образования сложных силикатных анионов в расплавах.

Таблица 1.5.

Значения констант равновесия k для различных бинарных силикатных систем.

Система	k	Число соединений на фазовой диаграмме	Температура, °C
$\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	0,35	0	1100
$\text{FeO}-\text{SiO}_2$	0,17	1	1600
$\text{ZnO}-\text{SiO}_2$	0,06	1	1300
$\text{PbO}-\text{SiO}_2$	0,04	2	1100
$\text{CaO}-\text{SiO}_2$	0,0017	2	1600

Модель Тупа и Самиса получила дальнейшее развитие в работе В. Претнара [217], в которой феноменологический подход, основанный на принципах термодинамики растворов, дополнен определенными модельными представлениями о размерах и форме силикатных анионов. Одним из ключевых определений, сделанных Претнаром, является определение степени полимеризации расплава, как отношения числа мостиковых кислородных атомов в расплаве к максимально возможному их числу при данном содержании SiO_2 в расплаве:

$$\alpha = \frac{\sum j_x \cdot n_x}{2n_{\text{SiO}_2}}, \quad (1.22)$$

где j_x – число мостиковых связей между тетраэдрами SiO_4 в x -мере; n_x – число молей x -мера; n_{SiO_2} – число молей SiO_2 в расплаве.

Простая модель анионных равновесий, в которой сочетаются основные преимущества модели Дж. Тупа и С. Самиса и модели В. Претнара, предложена В.Н. Анфиловым [218]. Эта модель основана на введении понятия среднего числа тетраэдров SiO_4 , приходящееся на один силикатный ион ($\bar{X}_n$), которое определяется с помощью уравнения Флори [43]:

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1 - \alpha}, \quad (1.23)$$

где α – средняя степень полимеризации расплава, определяемая по следующему соотношению:

$$\alpha = \frac{2n_{\text{SiO}_2} - q}{2n_{\text{SiO}_2}}, \quad (1.24)$$

где q – число молей кислорода, перешедших от оксида металла к диоксиду кремния. Эта величина, по сути, аналогична степени полимеризации, введенной В. Претнером, и определяет долю мостиковых атомов кислорода в расплаве от общего числа атомов кислорода. Процесс образования расплава из оксида металла и SiO_2 рассматривается как реакция деполимеризации SiO_2 , обратная реакции (1.17):



Для описания структуры, кроме полимерных и термодинамических моделей, была предложена также статистическая модель [219]. В этой модели предполагалось, что при высокой температуре немостиковые атомы распределены в расплаве статистически, так что случайным образом выбранная структурная единица может иметь 0, 1, 2, 3 или 4 мостиковых атома кислорода. В рамках этих предположений определены концентрации структурных единиц Q^n в зависимости от содержания SiO_2 в расплаве. Далее Е. Леси вычислял вероятности образования анионных группировок различного вида из этих структурных единиц, включая линейные цепи, кольца, разветвленные цепи, трехмерные анионы и комбинации этих группировок. Им рассмотрены 300 видов силикатных анионов и определены вероятности существования их в расплаве. Показано, что анионные группировки, содержащие более 8 тетраэдров, дают ограниченный вклад в общее распределение. Безусловно данная модель является весьма грубым приближением, однако, качественно она отражает общие закономерности формирования структуры расплавов.

В конце XX – начале XXI веков успешно развивался термодинамический подход для описания строения оксидных расплавов, основанный на модели идеальных ассоциированных растворов [220, 221]. В соответствии с этой моделью, расплавы рассматриваются как равновесный раствор, образованный солеобразными продуктами взаимодействия оксидов и непрореагировавшими оксидными компонентами. Предполагается, что продукты взаимодействия оксидов являются структурно-химическими группировками определенного состава, совпадающими по стехиометрии с кристаллическими соединениями, представленными на фазовых диаграммах силикатных систем. В этой модели расплав рассматривается как среда, в которой протекают химические реакции, характеризующиеся своими стандартными свободными энергиями (ΔG_r^0), которые определяют химическое строение расплавов. Под химическим строением понимается относительное содержание солеобразных группировок и оксидов, не вступивших в реакцию. При расчетах в качестве исходных параметров используются стандартные свободные энергии Гиббса для процессов образования соединений типа $mM_2O \cdot nSiO_2$, которые имеются для различных силикатных систем [221].

Подробное экспериментальное исследование каких-либо свойств, как функции состава в многокомпонентных системах, как правило, требует огромного числа экспериментов. Вот почему моделирование свойств стекол и расплавов является актуальной проблемой. Идеальная модель должна быть применимой (то есть должна избегать регулируемых параметров) для широкой области существования составов, температур и давления, для систем, образованных из любого числа компонентов и обеспечивать возможность расчета разнообразных свойств. Полученные результаты для изучаемой системы должны соответствовать уже имеющейся информации о структуре системы [222].

Существует ряд работ по термодинамическому моделированию структуры и свойств стекол и расплавов, основанных на теории идеальных ассоциированных растворов. Как показано в работах [223-228] чисто термодинамический подход, основанный на модели идеальных ассоциированных растворов, дает возможность определить свойства стекол и расплавов и их структурные свойства во всей области концентрации и температуры, без использования регулируемых параметров и с хорошей точностью. Среди изучаемых свойств – термодинамические потенциалы, молярный объем, теплоемкость, энтальпия образования, плотность, коэффициент преломления и электропроводность стекол, их химическая стойкость и способность кристаллизоваться. Моделирование структурных свойств подразумевает прогнозирование распределения структурных единиц, определяющих ближний порядок (базисные структурные единицы) и порядок среднего радиуса действия (суперструктурные единицы) в стеклах и расплавах, при различных температурах [220].

Рассмотрим формализм модели ассоциированных растворов и ее применение для описания химических свойств стекол и расплавов, в частности равновесие окислительно-восстановительного потенциала и растворимость в них газов. Ассоциированными называют растворы, в которых наряду с вандерваальсовыми имеются специфические взаимодействия, близкие по характеру к химической связи (локализация в пространстве, насыщаемость, энергия взаимодействия, промежуточная по величине между энергией вандерваальсовых взаимодействий и типично химической связи). Эти взаимодействия обычно связаны с переносом заряда, т. е. перераспределением электронов между взаимодействующими молекулами [229].

В ассоциированных растворах происходят специфические взаимодействия, которые приводят к образованию межмолекулярных соединений. В растворе компонентов А и В образуются ассоциаты A_i ,

образовавшиеся из i мономерных молекул A , ассоциаты V_i и комплексы A_iV_j , образовавшиеся из i молекул A и j молекул B . Для любого ассоциированного раствора макроскопические химические потенциалы μ_A и μ_B равны химическим потенциалам мономерных молекул ($\mu_A = \mu_{A1}$, $\mu_B = \mu_{B1}$). Таким образом, говоря о модели идеального ассоциированного раствора, имеют в виду раствор, состоящий из мономерных молекул и комплексов, который идеален при всех концентрациях. При этом пренебрегают отклонениями от идеальности, обусловленными различием в размерах и форме комплексов и мономеров [230]. Применяя теорию идеальных ассоциированных растворов к силикатным расплавам, в качестве «мономерных» частиц можно рассматривать «молекулы» оксида металла M_2O и SiO_2 , а в качестве комплексов – «молекулы» из $M_2O \cdot SiO_2$ [118]. В соответствии с этой моделью стекла и расплавы рассматриваются как раствор, компонентами которого являются солеобразные продукты взаимодействия исходных оксидных компонентов, называемые также химическими группировками, и сами непрореагировавшие оксиды. При взаимодействии кислотных и основных оксидов (при высоких и, иногда, даже при комнатных температурах) они, подобно взаимодействию между основанием и кислотой, образуют солеобразные продукты (силикаты, бораты, германаты и т. д.). Предполагается, что по своей стехиометрии и структуре эти химические группировки подобны кристаллическим соединениям, которые существуют в рассматриваемых системах.

Модель идеальных ассоциированных растворов применяется для изучения и прогнозирования свойств и структуры широкого ряда стекол и расплавов – боратных, силикатных, фосфатных, боросиликатных [226, 231]. На рисунке 1.46 представлен результат расчета методом реакций распределения структурных единиц в силикатных расплавах в сопоставлении с распределением в стеклах для натриево-силикатной системы.

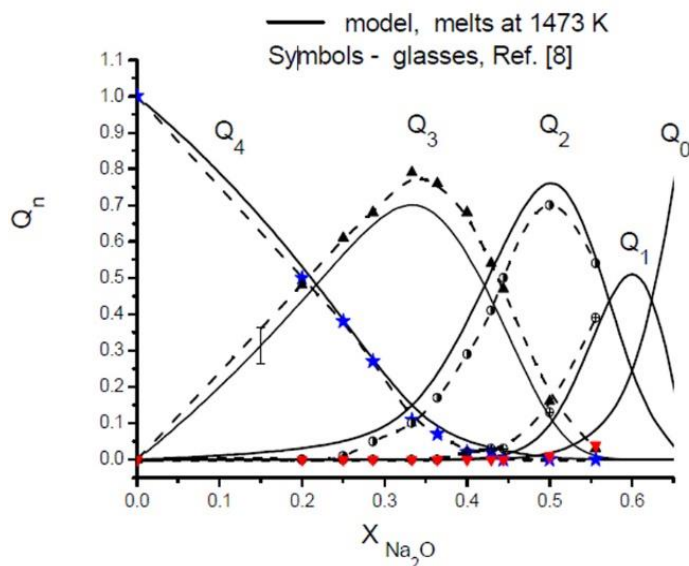


Рисунок 1.46. Распределение Q^n в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [222, 232].

На рисунке 1.47 показано распределение структурных группировок в системе оксида бора в зависимости от температуры. Наблюдается хорошее соответствие с данными из [233], что свидетельствует о применимости модели к однокомпонентным системам.

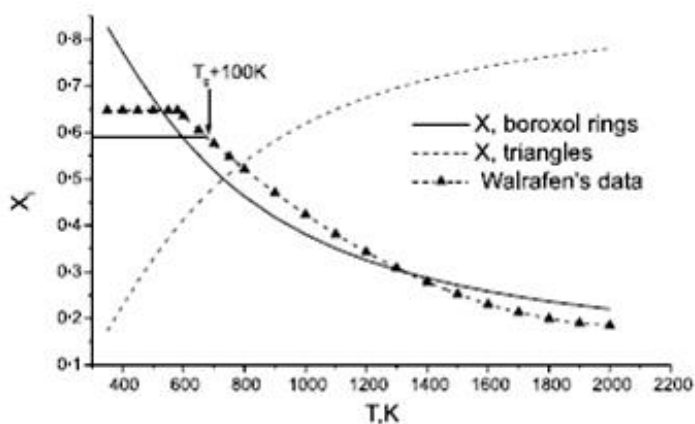


Рисунок 1.47. Распределение структурных группировок в системе оксида бора в зависимости от температуры [233].

Химическая структура силиката кальция, вычисленная с помощью модели идеальных ассоциированных растворов [231], показана на рисунке 1.48.

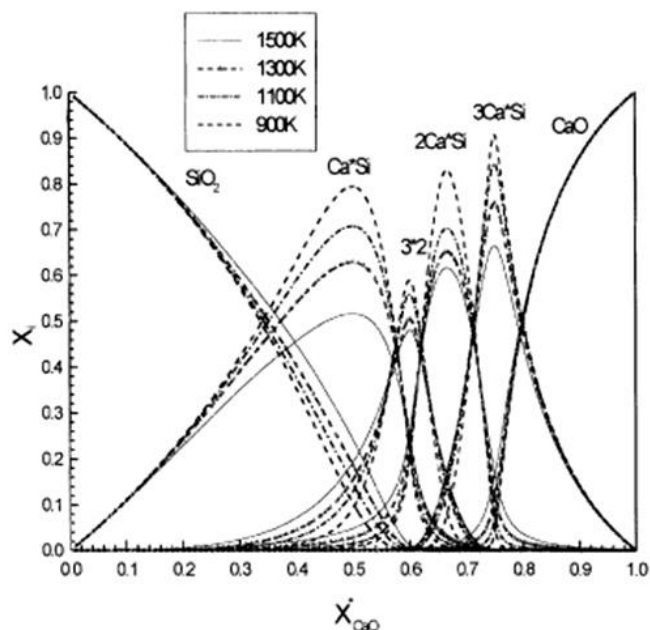


Рисунок 1.48. Химическая структура силиката кальция, вычисленная с помощью модели идеальных ассоциированных растворов по данным [231].

Модель ассоциированных растворов использовалась для прогнозирования некоторых физико-химических свойств. Так, например, на рисунке 1.49 представлены вычисленные и экспериментальные потенциалы PbO в боратных расплавах при 1100 °C [226].

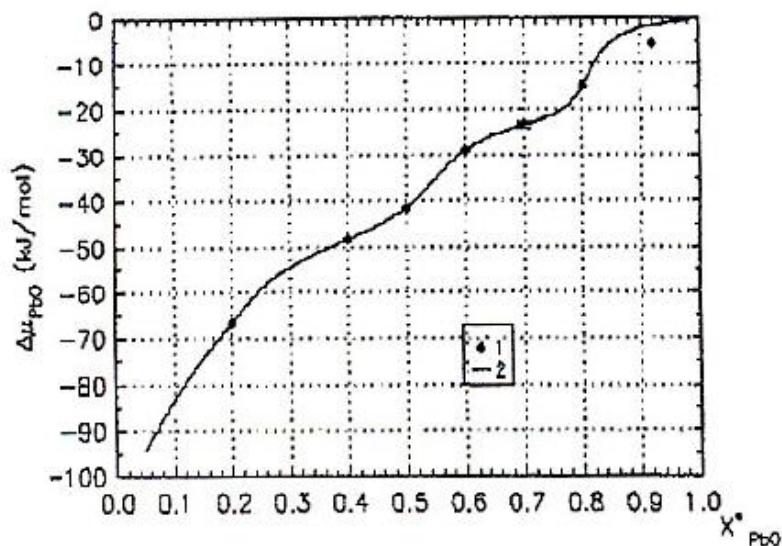


Рисунок 1.49. Химический потенциал PbO в расплаве PbO-B₂O₃ при 1100 °C [226].

Авторы отмечают, что поскольку ряд химических структур (солеобразные группы или виды, как они называются в термодинамической

модели), которые определяются соответствующей фазовой диаграммой, строго специфичен для каждой отдельной системы, то этому подбору следует уделять особое внимание. Пренебрежение даже одним компонентом, который образуется в данной системе, делает невозможным корректно смоделировать термодинамические потенциалы. Так как эти потенциалы являются функцией только химической структуры стекла или расплава, то моделирование их значений представляет наиболее прямой и надежный способ проверки правильности выбранного ряда солеобразных видов. Также авторами показано, что существует общее несоответствие между термодинамической моделью и результатами ЯМР при определении распределения Q^n -видов в ряду кремнийсодержащих стекол. На фазовых диаграммах этих систем нет кристаллических соединений, соответствующих единицам Q^3 , но анализ их ЯМР-спектров показывает существование этих видов. С другой стороны, в контексте термодинамической модели, трудно ассоциировать множество Q^3 с химическими структурами, которые не рассматриваются в этих работах, так как эти структуры следует связать с кристаллическими фазами не присутствующих на равновесных фазовых диаграммах [222].

Методом, основанным на алгоритме расчета химических равновесий по константам стехиометрических уравнений реакций, были получены различные данные о строении силикатных, боратных и фосфатных систем [148, 232, 234, 235]. Однако, несмотря на свою простоту, он имеет ряд ограничений. Во-первых, невозможно предугадать, имеет ли место та или иная реакция в системе, и ее пропуск приведет к неизбежным ошибкам. Во-вторых, без единой согласованной базы термодинамических данных, пригодной для моделирования расплавов широкого спектра составов, не представляется возможным даже сопоставлять различные решения между собой, и, как следствие, создавать модели сложных систем с учетом разработанных моделей бинарных и трехкомпонентных систем. Тем не менее, необходимо заметить, что данный метод «реакций» остается

полезным для изучения ряда простейших химических процессов, в которых заведомо известны все участники реакции.

Поскольку для формирования любой адекватной физико-химической модели необходимо выполнение трех аспектов – ее формулировки, наличия методологии калибровки по экспериментальным данным и проверки следствий из модели – то очевидным является несостоятельность метода расчета по реакциям для решения проблемы моделирования оксидных расплавов в целом. Отсутствие возможности проводить калибровку модели приводит исследователя в тупик, так как крайне важно для уточнения поведения системы и развития модели, учитывать экспериментальные данные и проводить коррекцию в реперных точках. Так, например, в работах [236, 237] на основе квазихимической модели определена структура (доля немостиковых атомов кислорода) и вычислены ряд термодинамических функций для различных оксидных систем. Для определения исходных параметров квазихимической модели потребовалось сопоставление с экспериментальными данными, после чего откорректированная модель хорошо описывала систему.

В работе [237] получены модифицированные уравнения для определения коэффициентов активности, свободной энергии Гиббса смешения, энтальпии смешения и парциальных энтальпий смешения для силикатных расплавов систем PbO-SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, CaO-SiO_2 . В работе [236] произведено сравнение результатов расчета количества немостиковых атомов кислорода полученные из квазихимической модели, базы данных NIST с экспериментальными результатами ЯМР (рисунок 1.50).

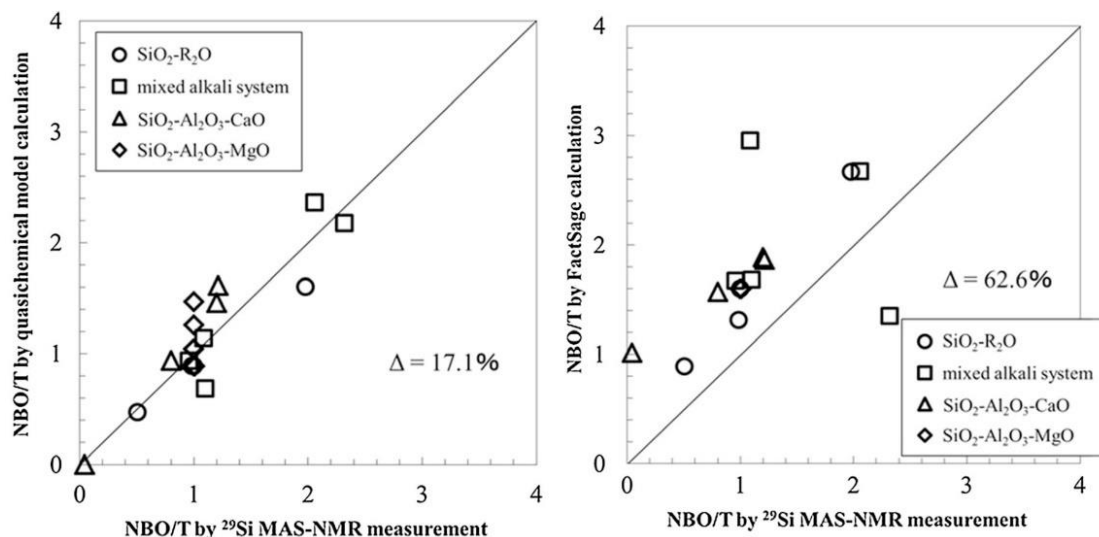


Рисунок 1.50. Соотношение NBO/T значений определенных квазихимической моделью (слева) и расчетами FactSage (справа) с экспериментальными результатами ЯМР [236].

В результате, авторы приходят к выводу о том, что квазихимическая модель показывает результаты, превосходящие по качеству расчеты из базы данных NIST. Учитывая, что для калибровки моделей расплавов можно использовать термодинамические свойства минералов только из подборок согласованных данных [238], выводы авторов становятся очевидными. Именно по этой причине необходимость в подгонке и согласовывании свойств соединений одновременно с определением параметров расплава является наилучшим выходом из ситуации, когда существует огромный пробел в области баз данных оксидных соединений.

В качестве инструмента для изучения физико-химических процессов в силикатных расплавах в данной работе использовался универсальный программный комплекс «Селектор-С», в котором реализован метод физико-химического моделирования на основе подхода выпуклого программирования. Выбор в пользу «Селектор-С» сделан в связи с его универсальностью, о чем говорит ряд работ в области геохимии, химии, металлургии, материаловедения и пр. [149, 239-241]. На основе принципов программного комплекса «Селектор-С» был реализован GEM-Selektor (GEMS) [242], который не раз применялся для моделирования строения и

физико-химических свойств ряда систем (цементы, фосфаты, силикаты, цеолиты) и показал хорошие результаты [243-246].

Исходя из представленного обзора по моделированию структуры и свойств оксидных систем, и поставленных в работе задач, выбор в пользу программного комплекса «Селектор-С» является однозначным, в частности, в связи с возможностью проводить калибровку моделей с учетом экспериментальных данных об аналитическом составе расплава. В химических и геохимических исследованиях часто возникает необходимость расчета неизвестных значений свободной энергии образования Гиббса соединений по их известным содержаниям в системе. В частности, свободная энергия минералов парагенезиса определяется по известному аналитическому составу раствора. Рассчитав равновесие водного раствора, по численным значениям зависимых компонентов (составляющих) системы можно рассчитать свободную энергию образования Гиббса равновесных с раствором минералов. По такой же схеме можно определить свободную энергию образования зависимых компонентов (составляющих) силикатного расплава, равновесного с газовой фазой, содержащей все независимые компоненты, из которых состоит силикатный расплав [149].

Использование функций образования в минимизации термодинамических потенциалов связано с определенными трудностями [247], которых можно избежать посредством введения эмпирической функции g_j , заменяющей неизвестные истинные значения изобарно-изотермических потенциалов компонентов мультисистемы в выбранном стандартном состоянии и системе отсчета, приведенной к одному уровню [149]. Для интервала от T_c до T при давлении 1 бар:

$$g^q(T) = \Delta_f G^q(T_c) + [G^q(T) - G^q(T_c)] \quad (1.26)$$

где $G^q(T) - G^q(T_c)$ – приращение изобарно-изотермического потенциала. Правомерность применения функции (1.26) в расчетах методом минимизации

термодинамических потенциалов подробно обсуждается и математически доказывается в работах [164, 248]. Там же показано, что замена истинной функции изобарно-изотермического потенциала на $g^q(T)$ не влияет на результат расчета вектора x в системе уравнений баланса масс мультисистемы (1.27),

$$\sum_j a_{ij}x_j = b_i; j \in L; i = 1, 2, \dots, n \quad (1.27)$$

или в векторной форме:

$$Ax = b, \quad (1.28)$$

где A – матрица размерности $n(N) \times n(L)$, элемент которой a_{ij} показывает число молей независимого компонента i , соответствующего одному молю зависимого компонента j ;

x – вектор-столбец размерности $n(L)$, элемент которого x_j – мольное количество зависимого компонента j ;

b – $n(N)$ – мерный вектор-столбец, элемент которого b_i представляет собой общее число молей независимого компонента i в системе [247].

При таком подходе, корректировка физико-химических моделей предполагает определение свободной энергии образования составляющих системы расплава из его аналитического состава, рассчитанного из прямых экспериментов.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОКСИДНЫХ СТЕКОЛ И РАСПЛАВОВ

2.1. Выбор объектов исследования

Для разработки и апробации метода исследования оксидных расплавов и стекол в качестве объектов были выбраны щелочно-силикатные и щелочно-германатные системы составов M_2O-SiO_2 и M_2O-GeO_2 , где $M - Li, Na, K$. Выбор в пользу первой системы обусловлен степенью ее изученности и достаточно большим объемом экспериментальных данных, в частности, по системе Na_2O-SiO_2 в области составов вплоть до ортосиликата. Интерес к исследованию системы M_2O-GeO_2 связан с ее аналогией силикатной системе и актуален в связи со множеством нерешенных вопросов в области структуры и зависимости свойств германатных стекол и расплавов от состава. Изучение поведения трехкомпонентных систем состава $Li_2O-K_2O-SiO_2$ и $Li_2O-K_2O-GeO_2$ обусловлено проявлением в них полищелочного эффекта, причины которого вызывают споры в связи с пробелами в области данных о структуре и ее температурной зависимости. Кроме того, исследования методом термодинамического моделирования тройных систем стало возможным тогда, когда в базы данных силикатных и германатных систем были внесены поправки на основе сопоставления моделей бинарных систем с экспериментальными данными из спектроскопии комбинационного рассеяния.

2.2. Синтез образцов стекол

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». Реактивы прокаливали в сушильном шкафу при температуре 130 °С в течение 4 ч, после чего взвешивали в необходимых пропорциях на электронных лабораторных весах специального

класса точности Сартогосм SE224-C ($d = 0,1$ мг). Плавление шихты производили в платиновом тигле в муфельной печи ПКЛ-1.2-12 при температуре 1200 °С до полной гомогенизации расплава. Затем расплав отливали на стальную пластину и охлаждали на воздухе. Для предотвращения поглощения влаги, образцы помещали в герметичный эксикатор с силикагелем.

2.3.Высокотемпературная спектроскопия комбинационного рассеяния света

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (рамановская спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, спектроскопия КР) представляет собой раздел оптической спектроскопии, изучающий взаимодействие монохроматического излучения с веществом, сопровождающееся изменением энергии рассеянного излучения по сравнению с энергией падающего на объект (возбуждающего) излучения. Комбинационное рассеяние обусловлено неупругими столкновениями фотонов с молекулами (или ионами), в ходе которых они обмениваются энергией. По изменению энергии фотона можно судить об изменении энергии молекулы, т. е. о переходе ее на новый энергетический уровень. Особую сложность представляла регистрация спектров комбинационного рассеяния силикатных расплавов при высоких температурах. Экспериментальные проблемы обусловлены необходимостью регистрации слабого спектра КР на фоне сильного теплового излучения от нагретого образца и печи, а также отсутствием прозрачных материалов для оптических окон, способных находиться в контакте с силикатными расплавами, что приводит к необходимости использовать безоконные оптические ячейки. Эта установка характеризуется следующими особенностями:

1. Освещение образца производится по 180° геометрии, при этом расплав находится в платиновом тигле в обычной нагревательной печи;

2. Возбуждение спектров производится импульсным лазером и используется стробируемая система счета фотонов;

3. Управление спектрометром, накопление и обработка спектров осуществляется компьютером типа IBM PC.

Для дискриминации теплового фона при регистрации спектров КР при высоких температурах необходимо использовать модулированное лазерное излучение. При этом наиболее эффективным является использование мощных лазеров с модулированной добротностью и стробируемой системы счета фотонов, открывающейся только на время действия лазерного импульса [249].

Для регистрации спектров комбинационного рассеяния при высоких температурах была использована уникальная экспериментальная установка, созданная на базе спектрометра ДФС-24 [250]. Для возбуждения и регистрации спектров применялся импульсный неодимовый лазер с частотой повторения 8 кГц ($\lambda = 532$ нм, $P = 1$ Вт) и синхронизированная с ним система счета фотонов, которая открывалась только на время действия лазерного импульса (2 мкс). Эта система регистрации обеспечивает подавление теплового фона более чем в 25 раз, что дает возможность регистрации спектров КР при высоких температурах. При проведении эксперимента платиновый тигель с предварительно наплавленным стеклом устанавливался в вертикальную нагревательную печь, установленную на юстировочном столике под осветителем спектрометра. Измерение, регулирование и стабилизация температуры расплава осуществлялись с помощью регулятора температуры, созданного на базе прибора Р-25-2, который обеспечивал стабилизацию температуры с точностью ± 1 °С в течение времени эксперимента.

Для сопоставления спектров, полученных при разных температурах, проведена корректировка спектров на термическую населенность колебательных уровней (Mysen et al., 1982a):

$$I_{кор} = I \cdot \nu_0^3 [-\exp(-h\nu_0 / kT) + 1] \cdot \nu / (\nu_0 + \nu)^4, \quad (2.1)$$

где $I_{кор}$ – скорректированная интенсивность; I – измеренная интенсивность; ν_0 – волновое число линии возбуждения спектра КР; ν – текущее волновое число; h – постоянная Планка; k – постоянная Больцмана; T – температура, К.

При рассеянии света элементарный сигнал является функцией от волнового числа (число длин волн света, приходящихся на один сантиметр, размерность – см^{-1}), а форма отдельных элементарных сигналов спектра представляется гауссовской кривой. Для описания структуры стекол и расплавов исследуемых систем в работе было использовано разложение спектров КР 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 и германатных стекол и расплавов разложена на

составляющие полосы с учетом второй координационной сферы атомов кремния и германия. Дополнительный промежуточный тип структурных единиц Q^m (m – число мостиковых атомов кислорода у соседнего атома кремния) введен для корректной обработки спектров. В связи с тем, что применение большого количества различных видов Q^n , уменьшает преимущество подхода, количество единиц Q^m сведено к минимуму, оптимальному для расчета. Разложение спектров германатных стекол и расплавов проводилось также в низкочастотной области спектров – области колебаний высококоординированных атомов германия – от 300 до 700 см^{-1} . Среднее значение коэффициента детерминации результирующего контура от исходного спектра в областях 300 – 700 и 700 – 1200 см^{-1} составило $R^2 = 0,98$.

2.4. Физико-химическое моделирование на основе минимизации свободной энергии Гиббса

Для физико-химического моделирования структуры стекол и расплавов был использован подход, основанный на квазикристаллическом приближении, а именно, термодинамические характеристики кристаллических силикатов и германатов могут быть использованы для описания структуры расплавов через распределение структурных единиц. Данный подход укладывается в рамки модели Анфилогова-Бобылева [218] и позволяет оперировать с термодинамическими величинами компонентов расплава 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 германиевокислородные октаэдры и треугольные бипирамиды

или квадратные пирамиды, содержащие $^{[5]}\text{Ge}$, $^{[6]}\text{Ge}$, соответственно. Для термодинамического описания этих структурных единиц использовались характеристики кристаллических соединений, в которых присутствуют $^{[5]}\text{Ge}$ и $^{[6]}\text{Ge}$, 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).

Поскольку на данный момент не существует согласованной базы термодинамических данных, необходимых для расчетов структуры даже силикатных систем, в качестве входных данных для моделирования использовались оценочные данные. Для физико-химического моделирования силикатных расплавов использовалась согласованная база данных силикатов лития, натрия и калия, основанная на критическом выборе имеющихся экспериментальных t/d величин [241, 247] и оценке неизвестных [251, 252]. Для оценки термодинамических данных щелочных германатов были учтены разработанные методы и уравнения регрессии [253, 254], которые позволили провести расчет характеристик не только ди-, мета-, пиро- и орто-, но и германатов $\text{M}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$ и $\text{M}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$, содержащих $^{[5]}\text{Ge}$ и $^{[6]}\text{Ge}$. В этих работах опубликованы все основные расчеты, приведены обоснования выбранных подходов оценки и согласования, в связи с чем данная подборка термодинамических данных может быть использована для физико-химического моделирования с дальнейшим сопоставлением его результатов с экспериментальными данными.

Для моделирования структуры расплавов методом минимизации свободной энергии использовался программный комплекс «Селектор-С» [149, 150] в связи с его универсальностью. При формировании модели рассматривалось влияние химического состава и температуры на компонентный состав расплава. Химический состав менялся от чистого SiO_2 (GeO_2), до 67 мол. % M_2O , температурный диапазон задавался от 25 до 1500 °C. Ограничения на количества составляющих системы вводились согласно распределениям структурных единиц, полученных из спектров комбинационного рассеяния расплавов экспериментальных составов. Для

коррекции физико-химических моделей в данной работе использовались принципы, позволяющие определить свободную энергию образования независимых компонентов (составляющих системы) силикатного и германатного расплавов из их аналитического состава, рассчитанного из прямых экспериментов в расплавах и стеклах методом спектроскопии комбинационного рассеяния. 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 структурных единиц расплавов. Последующий этап моделирования позволяет уже без ограничений выполнять термодинамические расчеты структуры расплавов, характеризующихся составами и температурами, отличными от экспериментальных.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ РАСПЛАВОВ И СТЕКОЛ ЩЕЛОЧНО-СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ

3.1. Спектроскопия комбинационного рассеяния света расплавов и стекол системы Li_2O-SiO_2

Как известно, силикатные расплавы состоят из трехмерной сетки, состоящей из тетраэдров SiO_4 , которые связаны мостиковыми атомами кислорода и катионов-модифиаторов, внедрение которых в виде оксида способствует разрыву этой сети с образованием немостиковых атомов кислорода [37, 255]. В силикатных системах через содержания структурных единиц Q^n [112, 117, 256, 257] количественно определяется степень полимеризации расплавов. Эти структурные единицы, имеющие различную степень полимеризации, составляют основу кристаллохимии силикатов. Когда они соединены друг с другом через мостиковые связи, они могут либо формировать сложные анионы в расплаве, либо неупорядоченную сетку в стекле. В этом случае, 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 следующим реакциям диспропорционирования:

$$2Q^n = Q^{n+1} + Q^{n-1} \quad (n = 3, 2, 1) \quad (3.1)$$

$$2Q^0 = 2Q^1 + O^{2-}, \quad (3.2)$$

где O^{2-} это ион свободного кислорода, не включенный в тетраэдр. Константы равновесия k_n реакции (3.1) находятся следующим образом:

$$k_n = \frac{[Q^{n+1}] \cdot [Q^{n-1}]}{[Q^n]^2}, \quad (3.3)$$

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

Влияние температуры и состава на распределение структурных единиц Q^n в силикатных системах можно определить экспериментально методами ядерно-магнитного резонанса ^{29}Si MAS-NMR и спектроскопии комбинационного рассеяния света [32, 208, 258-260]. Шрэмм и соавторы [32] изучали литиево-силикатные стекла, содержащие 15–40 мол. % Li_2O . Они оценили концентрацию видов Q^n путем вычисления относительных интенсивностей пиков ЯМР с использованием процедуры подгонки кривых и отметили, что при добавлении лития наблюдается совершенно иное распределение видов Q^2 , оставаясь приблизительно постоянным ниже 30 мол. % Li_2O . В работе [260] Ивамото и соавторы исследовали стекла системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ методами спектроскопии КР и молекулярной динамики (MD). Исходя из полученных данных, удалось рассчитать калибровочные коэффициенты перехода от интенсивностей пиков к концентрациям структурных единиц в стеклах. Они равны 1.04, 1.02, 1.15 и 0.9 для единиц Q^3 , Q^2 , Q^1 и Q^0 , соответственно. Высокощелочные стекла в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, содержащие от 41,3 до 61,3 мол. % Li_2O , были количественно проанализированы методом спектроскопии КР для расчета соотношения концентраций Q^n и доли мостиковых и немостиковых атомов кислорода [258].

Необходимо отметить, что спектроскопия комбинационного рассеяния применялась к литиевосиликатным расплавам только несколькими группами исследователей. Майсен и соавторы зарегистрировали спектры расплавов составов 20LS, 25LS и 33LS и провели разложение спектров КР на составляющие линии [52, 261]. В результате, они определили количество сосуществующих при температурах до 1651 °C структурных единиц в литиевосиликатных расплавах, содержащих 20–33 мол. % Li_2O . Ими были получены зависимости «активность – состав» между структурными единицами. Также было получено Q^n -распределение для расплавов 15LS, 25LS и 33LS [262] в зависимости от температуры. Отмечено, что в отличие от

натриевосиликатных расплавов, литиевосиликатные расплавы нечувствительны к температуре.

Система M_2O-SiO_2 ($M = Li, Na, K$) является стандартной модельной системой для подобных экспериментальных расчетов, но литиевая система является наименее изученной из-за относительно высокой температуры ликвидуса и узкой стеклообразующей области. Наиболее исследованным является диапазон составов расплавов 25–33 мол. % M_2O , тогда как в этой работе методом *in situ* спектроскопии КР изучались $xLi_2O \cdot (100-x)SiO_2$ расплавы, где $x = 33, 40, 50, 55, 60$ мол. % (здесь и далее 33LS, 40LS, 50LS, 55LS и 60LS, соответственно) при температурах от 25 до 1250 °C

Спектры КР стекол, кристаллов и расплавов составов $xLi_2O \cdot (100-x)SiO_2$, где $x = 33, 50, 55$ и 60 мол. % представлены на рисунках 3.1а – 3.1г. На рисунке 3.1а представлены спектры КР стекла и расплавов дисиликата лития, это единственный состав литиевосиликатной системы, исследования которого ранее методом спектроскопии комбинационного рассеяния привело к количественным характеристикам Q^n -распределения [52, 118]. В низкочастотной области спектра наблюдается одна основная полоса около 590 см^{-1} . Данную полосу относят к колебаниям мостиковых связей атомов кислорода. Высокочастотная область представлена двумя перекрывающимися полосами с максимумами около 950 и 1090 см^{-1} . Эти полосы обусловлены колебаниями немостиковых атомов кислорода и являются характеристическими для тетраэдров Q^3 и Q^2 . В силикатном расплаве, представляющем собой кремниево-кислородную сетку, связи Si-O-Si могут разрываться и образовываться снова, в зависимости от состава расплава и P, T-условий. При стекловании расплава амплитуда колебаний связей Si-O несколько уменьшается, об этом свидетельствует уменьшение ширины всех линий на спектре КР стекла дисиликата лития по сравнению со спектром расплава (Рисунок 3.1). Спектр кристалла характеризуется узкими пиками, что свидетельствует о значительном уменьшении длины связи Si-O в

кристалле, по сравнению со спектром стекла и расплава. Между основными полосами в спектре кристалла и основными полосами в спектрах стекла и расплава дисиликата лития можно наблюдать соответствие. Кроме того, положения максимумов пиков сдвигаются в низкочастотную область при переходе кристалл – стекло – расплав, что объясняется увеличением длины связи Si-O.

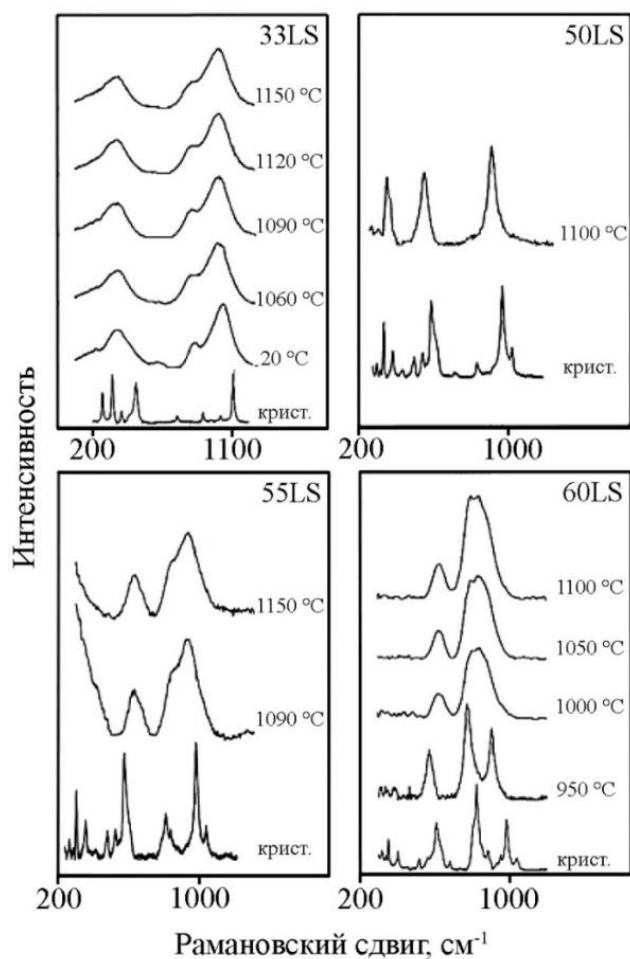


Рисунок 3.1. Спектры комбинационного рассеяния стекол, расплавов и кристаллических фаз составов: $33\text{Li}_2\text{O}-67\text{SiO}_2$ (33LS), $50\text{Li}_2\text{O}-50\text{SiO}_2$ (50LS), $55\text{Li}_2\text{O}-45\text{SiO}_2$ (55LS) и $60\text{Li}_2\text{O}-40\text{SiO}_2$ (60LS) в зависимости от температуры [113].

На рисунке 3.1 представлены спектры комбинационного рассеяния расплавов и стекол состава 33LS при температурах выше температуры ликвидуса. При более низких температурах в переохлажденных расплавах литиевосиликатной системы происходит кристаллизация, и в спектре комбинационного рассеяния появляется узкая полоса с максимумом в

области 960 см^{-1} , соответствующая кристаллическому метасиликату лития. Сопоставление спектров КР стекол и расплавов состава дисиликата лития показывает, что в спектрах расплавов качественных изменений по сравнению со спектрами стекол не наблюдается – количество полос остается прежним, их частота монотонно уменьшается при увеличении температуры.

На рисунке 3.1 представлены также спектры кристаллов, стекол и расплавов силикатов составов 50LS, 55LS и 60LS. В низкочастотной области наблюдаются полосы с частотой около $600\text{--}650\text{ см}^{-1}$, соответствующие колебаниям мостиковых атомов кислорода [118]. В высокочастотной области спектров наблюдаются полосы с частотой $823\text{--}853\text{ см}^{-1}$, $894\text{--}917\text{ см}^{-1}$, $945\text{--}954\text{ см}^{-1}$ и $1024\text{--}1111\text{ см}^{-1}$, что соответствует колебаниям немостиковых атомов кислорода в тетраэдрах Q^0 , Q^1 , Q^2 , Q^3 , соответственно [113, 114, 118, 263, 264]. При увеличении концентрации до 60 мол. % Li_2O (рисунок 3.1) пик $1033\text{--}1111\text{ см}^{-1}$, соответствующий колебаниям немостиковых атомов кислорода в тетраэдрах Q^3 , исчезает, что говорит о деполимеризации силикатной сетки. Других качественных изменений при увеличении содержания Li_2O не происходит. При переходе кристалл – стекло – расплав наблюдается только уширение полос и незначительное смещение их в низкочастотную область.

На рисунке 3.2 можно заметить изменения, происходящие в спектрах КР расплавов системы $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ с увеличением содержания Li_2O . В отличие от щелочно-силикатных расплавов в спектре КР стеклообразного диоксида кремния не наблюдается интенсивных полос в высокочастотной области. При добавлении оксида лития в спектре стекол и расплавов появляется сначала полоса с максимумом в области $1050\text{--}1100\text{ см}^{-1}$, и достигает максимума в стекле стехиометрического состава дисиликата; одновременно появляется новая поляризованная полоса с максимумом в области $930\text{--}950\text{ см}^{-1}$. При дальнейшем увеличении концентрации оксида металла интенсивность первой полосы уменьшается, а второй – возрастает и

достигает наибольшего значения в стекле состава метасиликата. Кроме этих двух полос в спектрах КР с повышенным содержанием катионов-модификаторов наблюдаются полосы в области около 900 и 850 см^{-1} . Их интенсивности максимальны при составах пиро- и ортосиликата соответственно [107]. На спектрах КР расплавов полосы 1050–1100, 930–950, ~ 900 и ~ 850 см^{-1} являются характеристическими для колебания немостиковых атомов кислорода в тетраэдрах Q^3 , Q^2 , Q^1 , Q^0 , соответственно. При постепенном увеличении содержания оксида лития в составе расплава наблюдается деполимеризация силикатной сетки, что подтверждается преобладанием тетраэдров с меньшим числом мостиковых атомов кислорода в более щелочных расплавах.

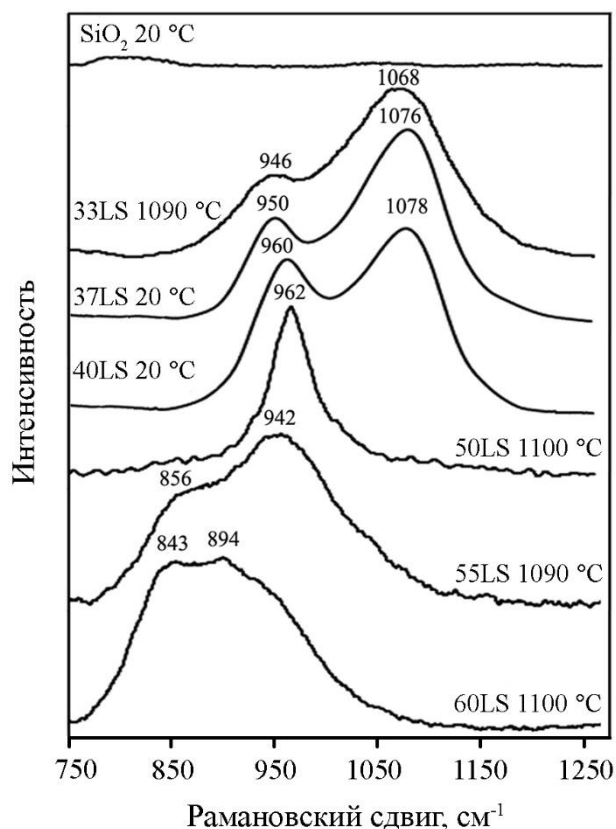


Рисунок 3.2. Спектры комбинационного рассеяния образцов стекол и расплавов системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$.

Для анализа спектров комбинационного рассеяния силикатных систем необходимо отдельно рассматривать высокочастотную (800–1200 см^{-1}),

среднечастотную ($700\text{--}800\text{ см}^{-1}$) и низкочастотную ($400\text{--}700\text{ см}^{-1}$) области. Высокочастотная область спектра является наиболее важной для получения информации о структуре силикатных стекол и расплавов. Анализ закономерностей изменения спектров КР в зависимости от состава, сопоставление спектров стекол и соответствующих кристаллов, измерение степени поляризации полос, теоретические расчеты колебаний силикатных анионов привели к следующей интерпретации полос в высокочастотной области спектров комбинационного рассеяния силикатных стекол и расплавов:

- полоса с максимумом в области $1050\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ связана с валентными колебаниями концевых группировок Si-O- в тетраэдрах с одним концевым атомом кислорода (Q^3);

- полосы с максимумом в области $950\text{--}980\text{ см}^{-1}$ и 900 см^{-1} связаны с колебаниями концевых группировок Si-O- в тетраэдрах с двумя и тремя мостиковыми атомами кислорода (Q^2 и Q^1) соответственно;

- полоса с максимумом – 850 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями изолированных тетраэдров SiO_4^{4-} со всеми мостиковыми атомами кислорода (Q^0).

В области низких частот ($400\text{--}700\text{ см}^{-1}$) расположена полоса, связанная с симметричными валентными и частично деформационными колебаниями мостиков Si-O-Si. Ее частота систематически увеличивается с увеличением степени полимеризации стекла. В области средних частот ($700\text{--}800\text{ см}^{-1}$) расположена слабая деполяризованная полоса, интенсивность которой уменьшается с уменьшением концентрации диоксида кремния в стеклах, она связана с деформационными колебаниями мостиковых связей Si-O-Si в микрообластях стекол, структура которых близка к структуре стеклообразного SiO_2 .

Для определения концентраций структурных единиц Q^n используются интенсивности характеристических полос в высокочастотной области спектров КР [265]. Для количественной оценки интегральных интенсивностей характеристических полос при различных температурах высокочастотная область зарегистрированных спектров стекол и расплавов представляется как суперпозиция линий, имеющих гауссовскую форму. В работе [257] рассматриваются разные формы линий, используемые для моделирования спектров КР силикатных систем и показано, что из всех предложенных вариантов, суперпозиция линий формы Гаусса лучше всего описывает полосы в спектрах силикатных стекол. Для описания структуры стекол и расплавов системы $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ в этой работе было использовано моделирование спектров КР как суперпозиции линий, имеющих гауссовскую форму. В общем случае, моделирование спектров КР является сложной и неоднозначной процедурой.

Итак, полосы в области высоких частот ($800\text{--}1200\text{ см}^{-1}$) вызваны колебаниями концевых атомов в тетраэдрах SiO_4 [107]. Можно сказать, что большинство исследователей приняли идею соответствия полос спектров комбинационного рассеяния с симметричными валентными колебаниями тетраэдров с 3, 2, 1, 0 мостиковыми атомами кислорода [107, 118, 119, 256, 257]. Эти полосы соответствуют колебаниям группировок Q^3 , Q^2 , Q^1 , Q^0 в тетраэдрах, являющихся частью структурных мотивов различной формы - листовых, цепочечных, димеров и изолированных тетраэдров, соответственно. Важным моментом здесь является учет взаимодействия между сосуществующими структурными группами для достижения максимальной надежности разложения и интерпретации спектров комбинационного рассеяния [116, 117, 119]. Для этого был введен параметр Q^{ab} , где «a» указывает тип центрального тетраэдра и «b» указывает тип ближайшего тетраэдра, соединенных мостиковой связью. С учетом этого, структурная единица Q^{32} считается отличной от Q^3 своей второй координационной сферой атома кремния. 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. Мы предполагаем, что у Q^{32} три атома кислорода общих с Q^2 , но он не имеет общих атомов с Q^3 (Рисунок 3.3). Аналогично, Q^{21} соединен с Q^1 (и может быть частью тримера) а Q^2 связан с таким же Q^2 (в цепочках). Q^1 и Q^{12} представляют конечные тетраэдры с одним мостиковым атомом кислорода. Q^1 является частью димера $Si_2O_7^{6-}$ и соединен с таким же тетраэдром. Q^{12} тетраэдр расположен на конце цепи, или является крайней частью тримера. 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.

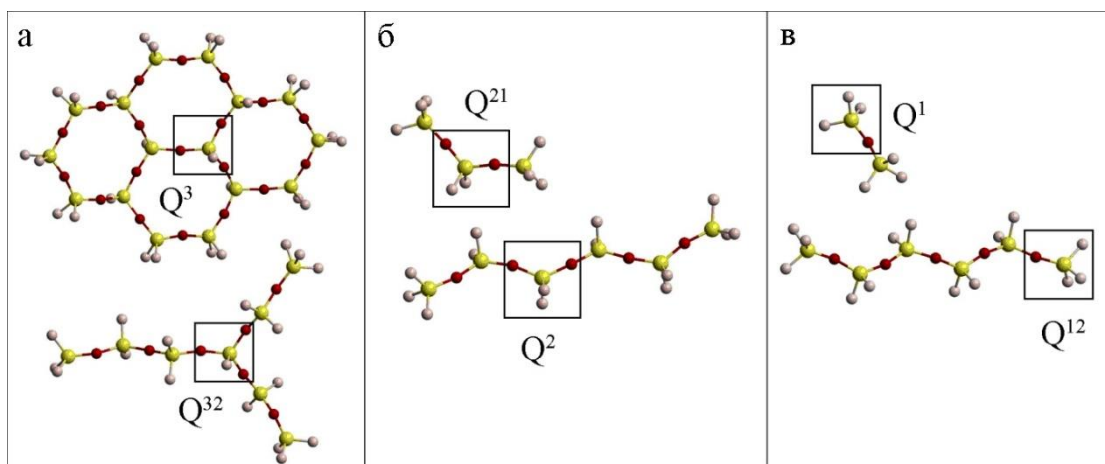


Рисунок 3.3. Структурные единицы Li_2O-SiO_2 расплавов и стекол. а) Q^3 и Q^{32} как часть слоев и точки соединения двух цепей, б) структурные единицы Q^2 , Q^{21} в цепях и тримерах, в) структурные единицы Q^1 в димерах и Q^{12} в конце цепи.

Для определения распределения структурных единиц Q^n в расплавах литиевосиликатной системы высокочастотная область спектров КР стекол и расплавов была представлена как суперпозиция линий гауссовской формы. При моделировании контура спектра расплава 33LS выделяются полосы с максимумами в области $1065-1090\text{ см}^{-1}$, $995-1025\text{ см}^{-1}$ и $940-960\text{ см}^{-1}$, обусловленные колебаниями концевых группировок тетраэдров Q^3 , Q^{32} и Q^2 соответственно (Рисунок 3.4).

Для определения калибровочных коэффициентов a_2 и a_3 для литиевосиликатных стекол использовались экспериментальные данные ЯМР для стекла состава $40\text{Li}_2\text{O} \cdot 60\text{SiO}_2$ из работы [38]. Содержания структурных единиц Q^3 и Q^2 равны 57 % и 26 % соответственно. Отношение интенсивностей полос, соответствующих структурным единицам Q^3 и Q^2 пропорционально отношению их концентрации в стекле:

$$\frac{a_2 \cdot I_{950}}{a_3 \cdot (I_{1040} + I_{1100})} = \frac{N_2}{N_3}, \quad (3.4)$$

где I_{1100} и I_{1040} , I_{950} – интегральные интенсивности полос, соответствующих колебаниям структурных единиц Q^3 , Q^{32} и Q^2 , a_2 и a_3 – калибровочные коэффициенты.

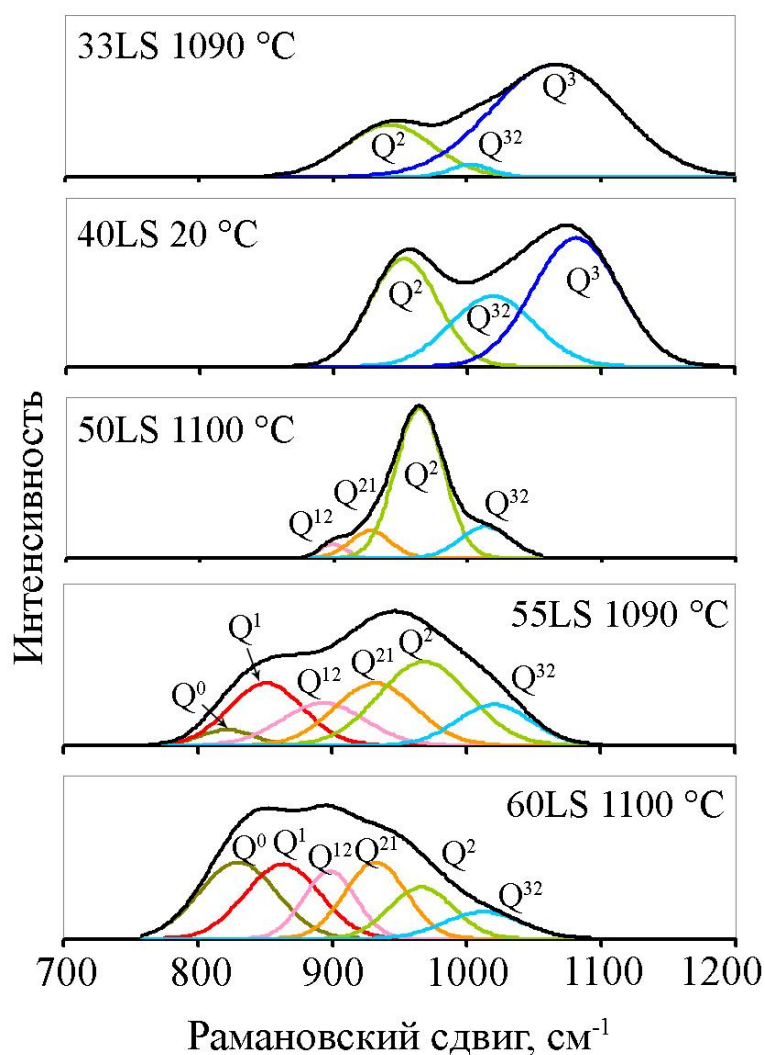


Рисунок 3.4. Моделирование и обозначение полос в спектрах КР расплавов системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [113].

Высокочастотная область спектра стекла состава 40LS была представлена как суперпозиция линий гауссовской формы, результаты моделирования приведены на рисунке 3.4. Принимая a_3 равным 1 и решая уравнение (3.4) было вычислено, что коэффициент $a_2 = 1,06$.

Таким образом, количество структурных единиц Q^n может быть получено из следующей системы уравнений:

$$\begin{aligned} n_2 &= a_2 \cdot I_2 \\ n_3 &= a_3 \cdot I_3 \\ \frac{n_3 + 2n_2}{n_2 + n_3} &= \frac{\overline{\text{NBO}}}{\text{Si}}, \end{aligned} \quad (3.5)$$

где n_2 и n_3 – соответственно количества Q^2 и Q^3 ; I_2 и I_3 – соответственные интенсивности; a_2 и a_3 – коэффициенты перехода; и $\frac{\overline{\text{NBO}}}{\text{Si}}$ – среднее число немостиковых атомов кислорода, приходящихся на один атом кремния, которое следует из состава стекла или расплава. Используя коэффициенты $a_3 = 1$ и $a_2 = 1,06$, количества Q^2 , Q^3 и Q^4 в расплаве 33LS ($\frac{\overline{\text{NBO}}}{\text{Si}} = 1$) было вычислено из следующего уравнения:

$$\frac{2n_2 + 3n_3 + 4n_4}{n_2 + n_3 + n_4} = \frac{\overline{\text{NBO}}}{\text{Si}} \quad (3.6)$$

Мольные доли (N_i) структурных единиц Q^n были получены из следующего уравнения:

$$N_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad (3.7)$$

Количество тетраэдров Q^n , полученных из спектра КР Li33 приведены в Таблице 3.1. Для составов 50LS ($\frac{\overline{\text{NBO}}}{\text{Si}} = 2$) и 60LS ($\frac{\overline{\text{NBO}}}{\text{Si}} = 3$) были

определены коэффициенты перехода $a_1 = 2,04$ и $a_0 = 2,53$. Таблицы 3.2-3.4 содержат результаты Q^n -распределения, полученные для 50LS, 55LS и 60LS стекол и расплавов. Полученные коэффициенты перехода для определения концентраций Q^0 , Q^1 , Q^2 , и Q^3 -распределения в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ приведены в Таблице 3.5. Обнаружено, что величина коэффициента перехода возрастает с увеличением числа немостиковых атомов кислорода.

Из результатов разложения высокочастотной области спектров комбинационного рассеяния стекол и расплавов 33LS (Таблица 3.1) видно, что основными структурными единицами расплавов этого состава являются тетраэдры Q^3 , которые входят в состав слоистых структур.

Таблица 3.1.

Частоты колебаний, концентрации структурных единиц Q^n и константы равновесия реакции (3.1) в стеклах и расплавах состава 33LS при различных температурах (¹ – данные, полученные методом ЯМР в работе [38]).

T, °C	Частоты колебаний, см ⁻¹			Концентрации структурных единиц Q^n , % (погрешность)			k_3 (погрешность)
	Q^2	Q^{32}	Q^3	Q^4	Q^3	Q^2	
20	957	1026	1088	17(0,9)/22 ¹	66(3,3)/63 ¹	17(0,9)/15 ¹	0,07(0,01)/0,08 ¹
1060	938	999	1067	19(1,0)	62(3,1)	19(1,0)	0,09(0,02)
1090	940	1001	1066	20(1,0)	60(3,0)	20(1,0)	0,11(0,02)
1120	937	989	1065	19(1,0)	62(3,1)	19(1,0)	0,09(0,02)
1150	938	996	1064	18(0,9)	64(3,2)	18(0,9)	0,08(0,02)

При добавлении Li_2O к SiO_2 происходит уменьшение содержания структурных единиц Q^4 . Одновременно появляются структурные единицы Q^3 , содержание которых достигает максимума при составе дисиликата. Но при переходе стекло – расплав равновесие реакции (3.1) при $n = 3$ практически не смещается. В работе [114, 115] отмечалось, что при увеличении температуры относительная интенсивность полосы в области 925–950 см⁻¹ возрастает для натриево- и калиевосиликатной систем, что свидетельствует об увеличении концентрации тетраэдров Q^2 в расплавах по

сравнению со стеклом. В спектрах системы $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ при увеличении температуры возрастания интенсивности полосы в области $925\text{--}950\text{ см}^{-1}$ не наблюдается [113]. Из этого можно сделать вывод, что с увеличением температуры от 1060 до $1150\text{ }^\circ\text{C}$ в расплаве не наблюдается увеличения содержания структурных единиц Q^2 , как это происходит для калиевой и натриевой систем при переходе стекло – расплав.

В спектре расплава состава 50LS при температуре преобладает один пик с частотой колебаний 962 см^{-1} (рисунок 3.4), что соответствует колебаниям концевых группировок тетраэдров Q^2 . Из этого можно сделать вывод о преобладании тетраэдров Q^2 , входящих в состав цепочечных структур, в структуре расплава метасиликата. Меньшую интенсивность имеют полосы с максимумами около 926 см^{-1} соответствующие колебаниям концевых группировок тетраэдров Q^{21} (таблица 3.2), которые тоже всходят в состав цепочечной структуры, а также пики с частотой колебаний 922 и 1015 см^{-1} , соответствующие тетраэдрам Q^{32} и Q^3 , которые входят в состав слоистых структур.

Таблица 3.2.

Частота колебаний, концентрации структурных единиц Q^n и константа равновесия реакции (3.1) при $n = 2$ в расплаве состава 50LS при различных температурах (^{1,2} – данные, полученные методами ЯМР и КР в работах [121, 260]).

T, $^\circ\text{C}$	Частоты колебаний, см^{-1}				Концентрации структурных единиц Q^n , % (погрешность)				k_2 (погрешность)
	Q^{12}	Q^{21}	Q^2	Q^{32}	Q^0	Q^1	Q^2	Q^3	
20	–	–	–	–	$12,4^{1/0^2}$	$9,4^{1/18^2}$	$60,6^{1/64^2}$	$15,5^{1/19^2}$	$0,04^{1/0,08^2}$
1100	896	926	962	1013	0	8(0,4)	77(3,9)	15(0,8)	0,02(0,004)

В спектрах КР 55LS можно выделить семь пиков, которые наблюдаются около 809 см^{-1} , 849 см^{-1} , 890 см^{-1} , 933 см^{-1} , 967 см^{-1} , 1013 см^{-1} и 1056 см^{-1} (рисунок 3.4), что соответствует колебаниям концевых атомов кислорода тетраэдров Q^0 , Q^1 , Q^{12} , Q^{21} , Q^2 , Q^{32} и Q^3 , соответственно. Результаты моделирования спектров стекла и расплавов состава 55LS представлены в таблице 3.3, из которой видно, что основными структурными единицами расплавов состава 55LS являются тетраэдры Q^2 и Q^1 , которые

входят в состав цепочечных анионов и димеров, соответственно. Данный состав является промежуточным между 50LS и 60LS, что определяет отсутствие в нем преобладающего типа тетраэдров.

Таблица 3.3.

Частоты колебаний и концентрации структурных единиц Q^n в расплавах состава 55LS при различных температурах.

T, °C	Частоты колебаний, см^{-1}						Концентрации структурных единиц Q^n , % (погрешность)			
	Q^0	Q^1	Q^{12}	Q^{21}	Q^2	Q^{32}	Q^0	Q^1	Q^2	Q^3
1100	821	857	893	932	968	1019	2(0,05)	46(2,3)	31(1,6)	20(1,0)
1150	821	858	891	933	967	1018	1(0,1)	42(2,1)	30(1,5)	27(1,35)

Таблица 3.4.

Частоты колебаний, концентрации структурных единиц Q^n константа равновесия реакции (3.1) при $n = 1$ в стеклах и расплавах состава 60LS при различных температурах. [260]¹

T, °C	Частоты колебаний, см^{-1}						Концентрации структурных единиц Q^n , % (погрешность)				k_1 (погрешность)
	Q^0	Q^1	Q^{12}	Q^{21}	Q^2	Q^{32}	Q^0	Q^1	Q^2	Q^3	
20	—	—	—	—	—	—	29 ¹	35 ¹	31 ¹	5 ¹	0,73 ¹
950	824	862	888	927	967	1017	60(3,0)	19(1,0)	17(0,9)	4(0,2)	2,92(0,58)
1000	829	859	893	933	977	1015	30(1,5)	44(2,2)	22(1,1)	4(0,2)	0,34(0,07)
1050	829	867	899	935	971	1012	33(1,7)	44(2,2)	19(1,0)	4(0,2)	0,32(0,06)
1100	829	861	896	930	964	1012	32(1,6)	45(2,3)	19(1,0)	4(0,2)	0,29(0,06)

Высокочастотная область спектра КР расплава 60LS характеризуется набором из шести линий. Полосы около 829 см^{-1} , 861 см^{-1} , 896 см^{-1} и 930 см^{-1} имеют примерно равную интенсивность и соответствуют колебаниям тетраэдров Q^0 , Q^1 , Q^{12} , Q^{21} . Кроме того, в спектре присутствуют две слабые полосы около 964 и 1012 см^{-1} соответствующие Q^2 и Q^{32} колебаниям (Рисунок 3.4). В спектрах КР расплавов состава 60LS по сравнению со спектрами расплава состава 55LS, резко возрастает интенсивность полосы около 829 см^{-1} , соответствующей колебаниям структурных единиц Q^0 , что означает увеличение содержания изолированных тетраэдров. В то же время, уменьшение относительных интенсивностей полос, соответствующих колебаниям структурных единиц Q^2 свидетельствует об уменьшении длины цепочечных анионов при уменьшении содержания SiO_2 и соответственно

степени полимеризации расплавов. Результат моделирования спектра 60LS приведены в Таблице 3.4.

Таблица 3.5.

Вычисленные калибровочные коэффициенты a_n из интегральных интенсивностей спектра КР к концентрациям структурных единиц Q^n .

Калибровочные коэффициенты a_n	Значение
a_0	2,53
a_1	2,04
a_2	1,06
a_3	1

Q^n -распределение в стеклах может быть определено экспериментально методом спектроскопии ЯМР. Результаты ЯМР для стекол [38] приведены для сравнения с данными спектроскопии КР в таблицах 3.1-3.4. Содержание различных видов в стекле 33LS – 15 мол. % Q^2 , 22 мол. % Q^4 и 63 мол. % Q^3 . Эти результаты хорошо согласуются с представленными здесь данными спектроскопии КР для состава 33LS (17 мол. % Q^2 , 17 мол. % Q^4 и 66 мол. % Q^3) (см. Таблица 3.1), что подтверждает правильность использования нами методики для определения Q^n -распределения в стеклах из спектроскопии КР. Мы не синтезировали стекла составов 50LS, 55LS и 60LS, тем не менее здесь приводятся данные ЯМР для сопоставления с результатами спектроскопии КР.

С использованием коэффициентов перехода из спектров КР, были вычислены концентрации структурных единиц Q^n в составах 33LS, 50LS, 55LS и 60LS. В работе [114] показано, что коэффициенты перехода не зависят от температуры. Количества структурных единиц Q^2 и Q^3 можно получить из соответствующих интенсивностей в спектрах КР и коэффициентов перехода. Концентрация структурных единиц Q^4 находится из баланса масс:

$$n_4 = 1 - (n_3 + n_2), \quad (3.8)$$

где n_2 , n_3 и n_4 – относительные количества Q^2 , Q^3 и Q^4 , соответственно.

Равновесие между структурными единицами в расплаве 33LS описывается уравнением (3.1) при $n = 3$. Константа равновесия, полученная из распределения структурных единиц, не увеличивается с ростом температуры как в случае системы $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ (Таблица 3.1). Относительное отклонение полученных концентраций Q^n -единиц обусловлено экспериментальными и расчетными ошибками и оценивается не более чем в 5 %. Увеличение температуры с 25 до 1150 °C соответствует увеличению концентраций Q^3 – единиц от 60 до 66 мол. %, а Q^2 и Q^4 – от 17 до 20 мол. % (Рисунок 3.5а). Интересно, что изменения происходят в рамках погрешностей и при этом не имеют тенденции к росту или уменьшению. Эти данные согласуются с результатами работ [52], которые опубликовали Q^n – распределение в расплавах 33LS и заметили, что для данного состава ($\text{Li/Si} = 1$) реакция не чувствительна к температуре. Вычисленные константы равновесия реакции (3.1) приведены выше в Таблице 3.1. Относительная погрешность определения констант равновесия не превышает 20 %. Значение константы равновесия k_3 меняется в пределах от 0,07 до 0,11 при изменении температуры от 25 до 1150 °C, тогда как структурные единицы Q^3 остаются основными в расплаве 33LS. Эти данные согласуются с данными работы [38], в которой приводится значение константы равновесия для стекол 33LS равное 0,08.

Зависимости концентрации структурных единиц Q^n от состава стекол и расплавов системы 33LS, соответствующие этим экспериментально определенным константам равновесия, вычислены из системы уравнений (3.5–3.7). Полученные результаты приведены на рисунке 3.5 (а).

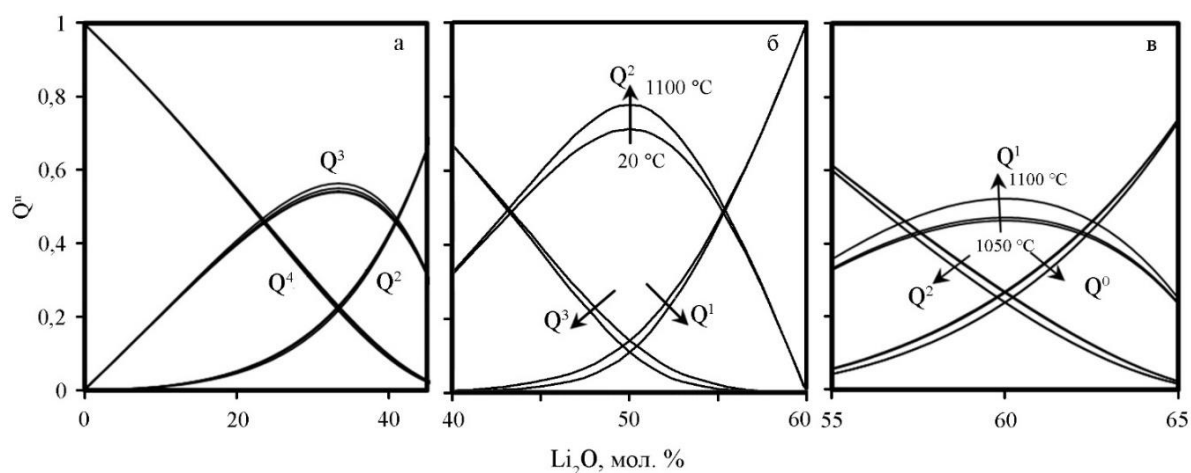


Рисунок 3.5. Зависимость Q^n – распределения в системе Li_2O-SiO_2 от температуры [113].

При добавлении Li_2O к SiO_2 также происходит небольшое уменьшение содержания структурных единиц Q^4 . Одновременно появляются структурные единицы Q^3 , содержание которых достигает максимума при составе дисиликата. Но при переходе стекло – расплав равновесие реакции (3.1) не смещается вправо, как для натриево- и калиево-силикатных систем. С увеличением температуры содержание структурных единиц Q^3 незначительно увеличивается, что равносильно смещению равновесия реакции (3.1) влево при переходе стекло – расплав в литиевосиликатной системе.

В таблице 3.2 приведены вычисленные концентрации структурных единиц Q^n в расплаве 50LS. Поскольку состав 50LS тугоплавков, то мы приводим здесь лишь один спектр расплава при 1200 °C. Концентрации тетраэдров Q^1, Q^2 и Q^3 равны $8 \pm 0,4$ мол. %, $78 \pm 3,9$ мол. % и $14 \pm 0,7$ мол. %, соответственно. Авторы [121] приводят концентрации структурных единиц Q^1, Q^2 и Q^3 в стекле 50LS равные 18 ± 3 мол. %, 64 ± 3 мол. %, 19 ± 3 мол. %. Структурные единицы, взаимодействующие согласно реакции (3.1) при $n = 2$, представлены в основном тетраэдрами Q^2 в цепочках. Ограниченные концентрации Q^3 и Q^1 говорят о наличии разветвленных цепей и небольшого количества концевых тетраэдров. Полученная константа равновесия реакции (3.1) равна $0,02 \pm 0,004$, тогда как [38, 121] для стекол 50LS сообщают $k_2 = 0,3$

и 0,08, соответственно. Соотношение концентраций Q^2 и Q^1 равняется 9,75 в расплаве 50LS, тогда как для 50NS эта величина равняется 2,76 [114]. Большую концентрацию тетраэдров Q^2 в расплаве 50LS можно объяснить меньшей константой равновесия для литиевой системы, чем для натриевой ($k_2 = 0,13$).

При увеличении температуры расплава 55LS от 1200 до 1150 °C наблюдаются уменьшение содержания тетраэдров Q^1 и Q^2 и увеличение Q^3 от $19 \pm 1,0$ до $38 \pm 1,9$ мол. %. Содержание структурных единиц Q^0 остается минимальным, тогда как тетраэдры Q^1 являются основными структурными единицами расплава 55LS (Таблица 3.3). Очевидно, что это вызвано протеканием двух параллельных реакций между структурными единицами Q^n (3.1) при $n = 2$ и $n = 1$ и приводит к образованию димеров из цепочек и наоборот одновременно.

Таблица 3.6.

Интерпретация характеристических полос в спектрах КР расплавов и стекол составов системы $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$.

Область частот, см^{-1}	Обозначение Q^n -единиц	Интерпретация полос
775–830	Q^0	Изолированный тетраэдр с четырьмя немостиковыми связями
805–867	Q^1	Тетраэдр с одним мостиковым атомом кислорода, связанный с Q^1 и являющийся частью димера
858–899	Q^{12}	Тетраэдр с одним мостиковым атомом кислорода, связанный с Q^2 находящийся на конце цепочечной структуры
902–935	Q^{21}	Тетраэдр с двумя мостиковыми атомами кислорода, связанный с Q^1
937–979	Q^2	Тетраэдр с двумя мостиковыми атомами кислорода, связанный с таким же Q^2 , и являющийся составляющей частью цепочки
989–1026	Q^{32}	Тетраэдр с тремя мостиковыми атомами кислорода, связанный с Q^2
1056–1088	Q^3	Тетраэдр с тремя мостиковыми атомами кислорода, связанный с таким же Q^3 , являющийся частью слоя

В расплаве состава 60LS тетраэдры Q^0 , Q^1 и Q^2 взаимодействуют согласно реакции (3.1) при $n = 1$. При температуре 1100 °C структурные единицы в основном представлены тетраэдрами с одним немостиковым атомом кислорода и изолированными тетраэдрами. Незначительные

количества тримеров и тетрамеров представлены в образце. Изменение температуры сильно влияет на структуру расплава. Содержание структурных единиц Q^1 уменьшается с 45 до 19 мол. %, тогда как содержание структурных единиц Q^0 уменьшается с 32 до 60 мол. % (Таблица 3.3), что вызвано взаимодействием между ними согласно реакции (3.1) при $n = 1$. Количество Q^2 структурных единиц остается практически постоянным, тогда как тип тетраэдров меняется с Q^{21} до Q^{22} при охлаждении и это соответствует образованию цепочек из тримеров. Возможно, данные изменения вызваны начавшейся кристаллизацией при 1050 °С и в результате образованием двух фаз (мета- и ортосиликат) в 60LS. Эти же фазы наблюдаются в спектре КР кристалла 60LS, что согласуется с фазовой диаграммой (Konar et al., 2017). Из рисунка 3.5б очевидно, что количество тетраэдров с одним мостиковым атомом кислорода в расплаве 60LS уменьшается с уменьшением температуры от 1100 до 1050 °С, что соответствует слабым изменениям константы равновесия k_1 от 0,34 до 0,29. Дальнейшие изменения с температурой скорее всего связаны с начавшейся кристаллизацией, поэтому они не были учтены для рисунка 3.5б.

Расчет зависимости константы равновесия k_n для реакции $2Q^n \leftrightarrow Q^{n-1} + Q^{n+1}$ позволяет сделать вывод о том, что равновесие между структурными единицами Q^n не смещается при повышении температуры для 33LS. Константа равновесия k_3 изменяется от $0,07 \pm 0,01$ при 25 °С до $\sim 0,09 \pm 0,02$ при температурах от 1060 до 1150 °С. Константа равновесия реакции $2Q^1 \leftrightarrow Q^2 + Q^0$ оценена как $0,34 \pm 0,07$ при 1000 °С и, по-видимому, уменьшалась с ростом температуры до $0,29 \pm 0,06$ при 1100 °С. Таким образом, для получения интерпретации всех полос в спектрах комбинационного рассеяния в описание силикатного стекла и структур расплава включены дополнительные промежуточные типы структурных единиц (Q^{12} , Q^{21} и Q^{32}). Благодаря учету второй координационной сферы атомов кремния удалось получить корректное описание изменения структуры литиевосиликатных расплавов в зависимости от состава и

температуры. Подробная информация, обобщенная в таблице 3.6, может быть использована для расшифровки спектров комбинационного рассеяния литийсодержащих стекол и расплавов.

3.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния света расплавов и стекол системы $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$

Представительные спектры комбинационного рассеяния системы $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{SiO}_2$, где $x = 33, 40, 50, 55, 60$ и 67 мол.% Na_2O (далее 33NS, 40NS, 50NS, 55NS, 60NS, 67NS, соответственно) в расплавленном, аморфном (стекло) и кристаллическом состоянии приведены на рисунке 3.6. Спектры комбинационного рассеяния из работы [118] обработаны в соответствии с новым подходом к интерпретации высокочастотной области с учетом второй координационной сферы атомов кремния. Все спектры откорректированы по температурно- и частотно-зависимым интенсивностям. Спектры 33NS расплава и стекла содержат интенсивную полосу $1090\text{--}1110\text{ см}^{-1}$, которая соответствует полосе 1070 см^{-1} в спектре кристалла $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. В спектрах расплава появляется дополнительная небольшая полоса около 950 см^{-1} , интенсивность которой увеличивается с ростом температуры. Несмотря на общее сходство спектров стекла и расплава, в спектрах расплава 33NS представлены более широкие полосы, которые систематически смещаются в низкочастотную область. Такое же поведение наблюдается для всех изученных составов.

В спектре расплава 50NS проявляется интенсивный пик при 950 см^{-1} , низкочастотный пик при 825 см^{-1} и широкий асимметричный пик на 1040 см^{-1} . Для сравнения, спектр кристаллического Na_2SiO_3 имеет острый интенсивный пик при 975 см^{-1} и небольшую полосу около 1050 см^{-1} . Как можно видеть на рисунке 3.6 в спектрах составов 33NS, 40NS и 50NS наблюдается снижение интенсивности полос в районе $1090\text{--}1110\text{ см}^{-1}$ и рост около $935\text{--}955\text{ см}^{-1}$, с увеличением содержания Na_2O .

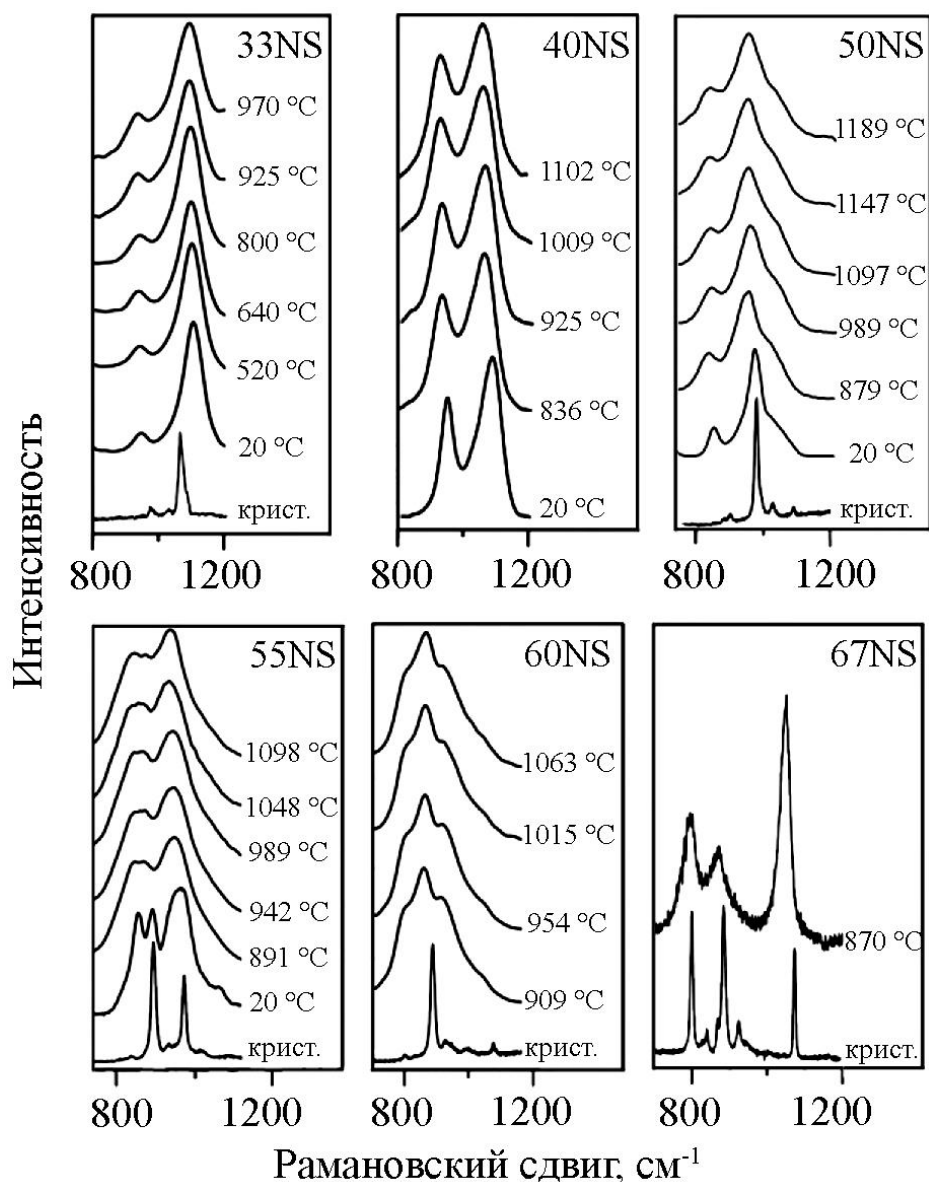


Рисунок. 3.6. Температурные зависимости спектров комбинационного рассеяния расплавов, стекла и кристаллических фаз различного состава [114].

Дальнейшее увеличение содержания Na_2O сопровождается уменьшением полосы 950 см^{-1} и появлением новых пиков. Спектры КР расплава и стекла 55NS и 60NS содержат интенсивную полосу около 850 см^{-1} , соответствующую полосе 896 см^{-1} в спектрах 55NS и кристаллического пиросиликата, и два плеча около $\sim 810\text{ см}^{-1}$ и $\sim 930\text{--}935\text{ см}^{-1}$. Сравнение спектров расплавов 50NS, 55NS и 60NS показывает, что интенсивность полосы около 940 см^{-1} уменьшается, тогда как интенсивность линий $850\text{--}860\text{ см}^{-1}$ повышается с увеличением содержания Na_2O . Примечательно, что спектр стекла имеет два пика около $850\text{--}900\text{ см}^{-1}$, которые становятся шире и

перекрываются в спектре расплава. Спектр расплава 67NS характеризуется двумя полосами в районе 790 см^{-1} и 865 см^{-1} и дополнительной полосой около 1050 см^{-1} . Последнюю полосу можно отнести к симметричным валентным колебаниям ионов CO_3^{2-} , оставшихся в расплаве силиката натрия из-за неполной реакции между SiO_2 и Na_2CO_3 в исходном материале.

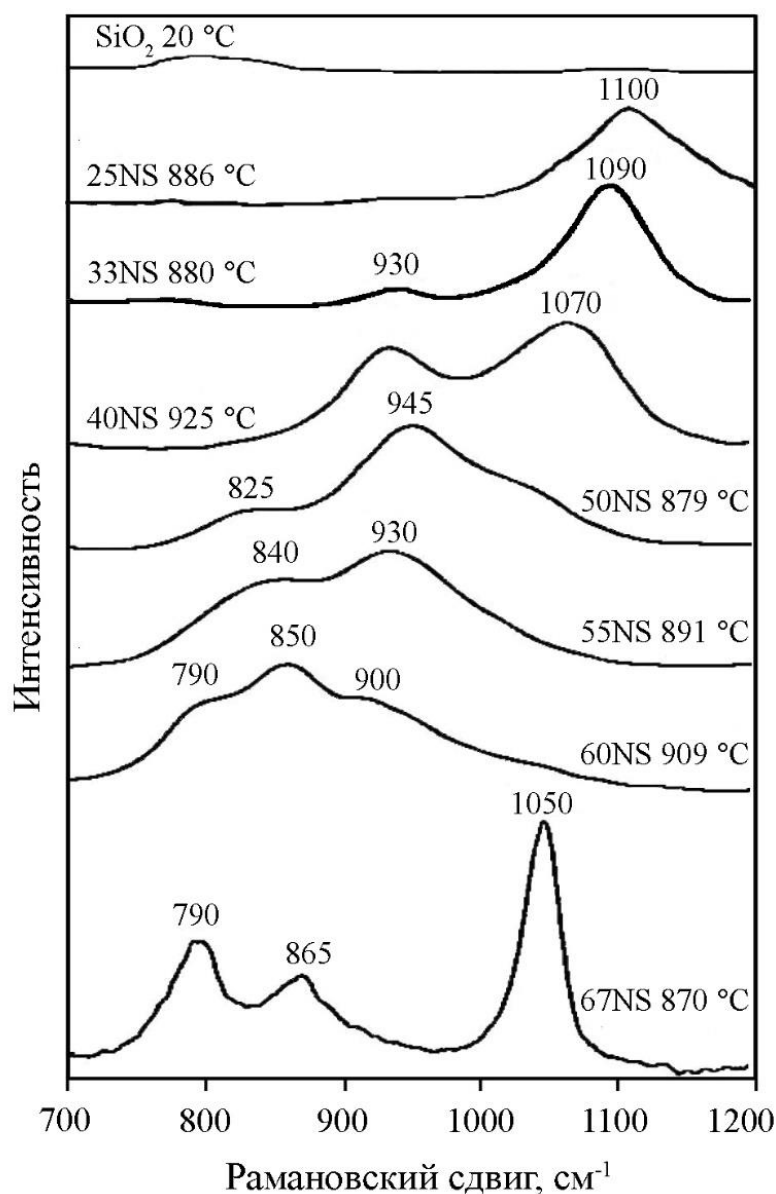


Рисунок 3.7. Спектры комбинационного рассеяния образцов стекол и расплавов системы $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$.

Изменения в спектрах системы $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ с изменением содержания Na_2O приведены на рисунке 3.7. В то время как спектр чистого SiO_2 стекла не имеет определенных полос в высокочастотной области, спектры расплавов 25NS и 33NS характеризуются полосами в области $1070\text{--}1100\text{ см}^{-1}$. Новые

низкочастотные полосы около $930\text{--}950\text{ см}^{-1}$, $825\text{--}865\text{ см}^{-1}$ и 790 см^{-1} появляются и доминируют по очереди с увеличением содержания Na_2O от 33 до 67 мол. %.

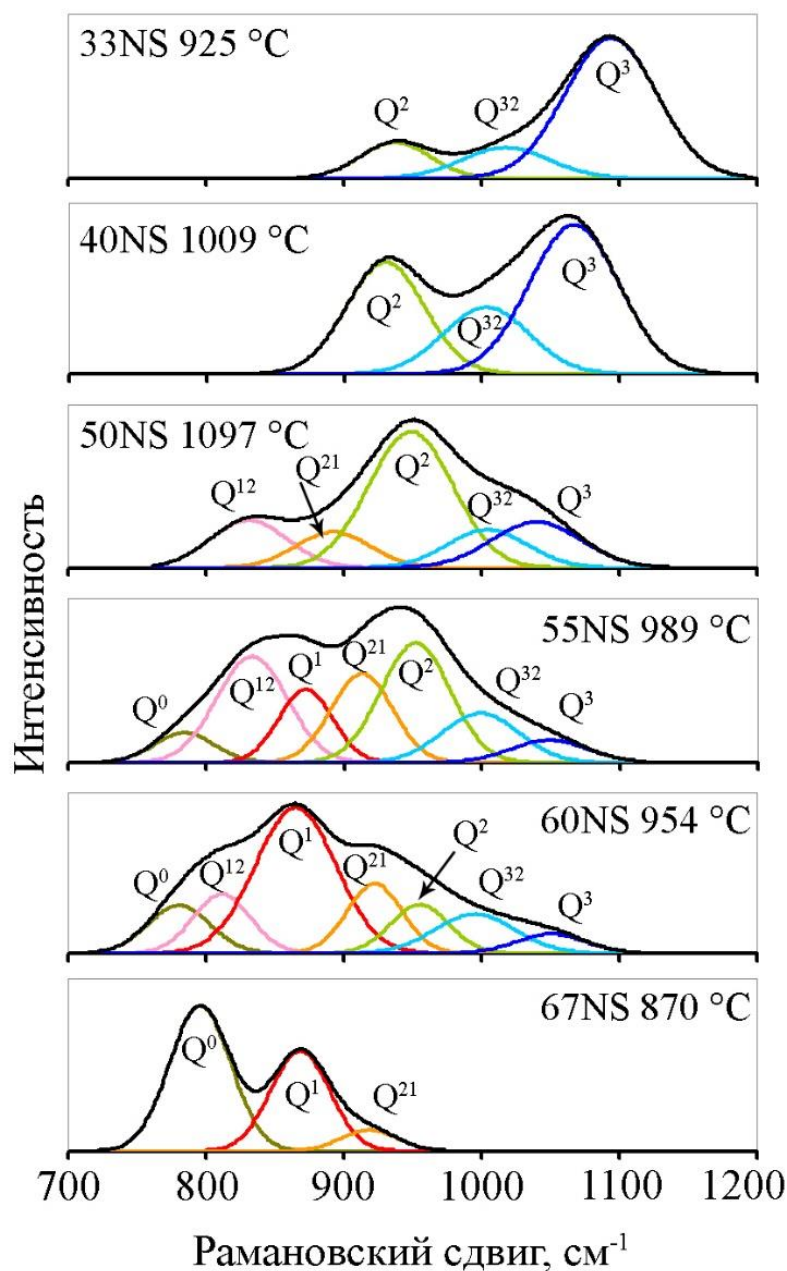


Рисунок 3.8. Разложение и интерпретация спектров КР расплавов $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ [114].

Для количественной интерпретации спектров стекол и расплавов, область высоких частот была представлена в виде суперпозиции линий гауссовской формы. В высокочастотной области спектров комбинационного рассеяния 33NS и 40NS стекол и расплавов установлены три линии (рисунок 3.8). Их максимумы наблюдаются около $1090\text{--}1100$ и $925\text{--}950\text{ см}^{-1}$, они

вызваны колебаниями Q^3 и Q^2 тетраэдров, соответственно, и около 1010–1040 см^{-1} , что объясняется колебаниями немостиковых атомов кислорода в тетраэдрах Q^{32} . Положения частот колебаний высокочастотной области спектров 33NS и 40NS приведены в таблицах 3.7 и 3.8. Для всех полос наблюдался одинаковый сдвиг в области низких частот до 20 см^{-1} с увеличением температуры от 20 до 970 °С. Эта тенденция может быть объяснена увеличением ангармонизма с изменением температуры [118].

Таблица 3.7.

Частоты колебания, концентрации Q^n -видов и константы равновесия для реакции (3.1) при $n = 3$ в стеклах и расплавах состава 33NS при различных температурах. Данные ^1NMR составляются из [38].

Т, °С	Частоты колебаний, см^{-1}			Концентрации структурных единиц Q^n , % (погрешность)			k_3 (погрешность)
	Q^2	Q^{32}	Q^3	Q^4	Q^3	Q^2	
20	954	1039	1109	10(0,5)/11 ¹	80(4)/79 ¹	10(0,5)/11 ¹	0,015(0,003)
200	950	1040	1107	10(0,5)	80(4)	10(0,5)	0,015(0,003)
280	951	1037	1106	10(0,5)	80(4)	10(0,5)	0,015(0,003)
360	951	1038	1105	10(0,5)	80(4)	10(0,5)	0,015(0,003)
520	948	1028	1101	11(0,55)	78(3,9)	11(0,6)	0,016(0,003)
640	945	1025	1099	11(0,55)	78(3,9)	11(0,6)	0,016(0,003)
800	946	1023	1095	12(0,6)	76(3,8)	12(0,6)	0,025(0,005)
880	939	1020	1095	14(0,7)	72(3,6)	14(0,7)	0,038(0,007)
925	936	1016	1093	14(0,7)	72(3,6)	14(0,7)	0,038(0,007)
970	937	1019	1092	15(0,8)	70(3,5)	15(0,8)	0,046(0,009)

Таблица 3.8.

Частоты колебания, концентрации Q^n -видов в стеклах и расплавах состава 40NS при различных температурах. Данные ^1NMR составляются из [38].

Т, °С	Частоты колебаний, см^{-1}			Концентрации структурных единиц Q^n , % (погрешность)	
	Q^2	Q^{32}	Q^3	Q^2	Q^3
20	952	1033	1092	33(1,7)/29 ¹	67(3,4)/68 ¹
836	931	1002	1067	36(1,8)	64(3,2)
925	928	1002	1065	36(1,8)	64(3,2)
1009	929	1001	1065	36(1,8)	64(3,2)
1102	927	999	1063	37(1,9)	63(3,2)

Спектры 50NS смоделированы набором из пяти линий 836, 893, 953, 1017, 1052 см^{-1} , отнесенных к колебаниям Q^{12} , Q^{21} , Q^2 , Q^{32} , Q^3 , соответственно (таблица 3.9). Пример спектра расплава при 879 °С приведен

на рисунке 3.8. Состав 55NS характеризуется более низкой степенью полимеризации, в частности, появлением димеров. Полосы около 893 и 854 см^{-1} для стекла, и около 873 и 836 см^{-1} для расплава при 891 °С, были отнесены к колебаниям тетраэдров Q^1 и Q^{12} соответственно. Кроме того, спектры содержат слабые полосы около 777, 1002, и 1054 см^{-1} , указывающие на наличие тетраэдров Q^0 , Q^{32} и Q^3 (Таблица 3.10).

Таблица 3.9.

Частоты колебания, концентрации Q^n -видов и константы равновесия для реакции (3.1) при $n = 2$ в стеклах и расплавах состава 50NS при различных температурах. Данные ^1NMR составляются из [38].

T, °C	Частоты колебаний, см^{-1}					Концентрации структурных единиц Q^n , % (погрешность)			k_2 (погрешность)
	Q^{12}	Q^{21}	Q^2	Q^{32}	Q^3	Q^1	Q^2	Q^3	
20	856	936	981	1032	1073	15(0,8) 13 ¹	66(3,3) 70 ¹	19(1,0) 16 ¹	0,07(0,01)
879	836	893	953	1017	1052	21(1,0)	61(3,1)	18(0,9)	0,10(0,02)
936	835	896	953	1016	1056	22(1,1)	59(2,9)	19(1,0)	0,12(0,02)
989	831	898	953	1011	1047	21(1,0)	58(2,9)	21(1,0)	0,13(0,03)
1041	831	891	948	1003	1038	21(1,0)	58(2,9)	21(1,0)	0,13(0,03)
1097	830	890	947	1002	1038	21(1,0)	58(2,9)	21(1,0)	0,13(0,03)
1147	828	887	945	1002	1039	22(1,1)	58(2,9)	20(1,0)	0,13(0,03)
1189	827	893	948	1001	1038	23(1,2)	57(2,9)	20(1,0)	0,14(0,03)

Таблица 3.10.

Частоты колебания, концентрации Q^n -видов в стеклах и расплавах состава 55NS при различных температурах. Данные ^1NMR составляются из [38].

T, °C	Частоты колебаний, см^{-1}							Концентрации структурных единиц Q^n , % (погрешность)			
	Q^0	Q^{12}	Q^1	Q^{21}	Q^2	Q^{32}	Q^3	Q^0	Q^1	Q^2	Q^3
20	830	858	892	945	979	1016	1061	15(0,8) 15 ¹	32(1,6) 32 ¹	44(2,2) 45 ¹	9(0,5) 8 ¹
891	777	836	873	911	952	1002	1054	5(0,3)	42(2,1)	41(2,1)	12(0,6)
942	781	835	875	917	953	1002	1057	6(0,3)	44(2,2)	38(1,9)	12(0,6)
989	783	831	870	911	950	997	1047	10(0,5)	39(2,0)	38(1,9)	13(0,7)
1048	775	827	866	909	943	988	1042	6(0,3)	43(2,2)	37(1,8)	14(0,7)
1065	780	831	874	912	945	988	1035	10(0,5)	40(2,0)	35(1,8)	15(0,8)
1098	779	827	868	902	939	983	1031	11(0,6)	40(2,0)	36(1,8)	13(0,7)

Спектры расплава 60NS характеризуются основной полосой около 862 см^{-1} , что соответствует колебаниям немостиковых атомов кислорода в тетраэдрах Q^1 . Есть два различных пика в области низких ($\sim 810 \text{ см}^{-1}$) и

высоких ($\sim 930 \text{ см}^{-1}$) частот. Оба являются суперпозицией некоторых других групп, а именно 780 и 805 см^{-1} для первого пика и 920 , 954 , 999 и см^{-1} для второго пика. Эти небольшие группы соответствуют колебаниям частиц Q^0 , Q^{12} , Q^{21} , Q^2 , и Q^{32} (см рисунок 3.8). Результаты моделирования спектра КР для расплава 60NS приведены в таблице 3.11.

Моделирование спектра для расплава 67NS показано на рисунке 3.8. Доминирующая полоса около 795 см^{-1} связана с колебаниями изолированных тетраэдров, а полосы около 867 и 917 см^{-1} , связаны с колебаниями Q^1 и Q^{21} . Результаты моделирования для расплава состава 67NS представлены в таблице 3.12.

Таблица 3.11.

Частоты колебания, концентрации Q^n -видов и константы равновесия реакции для реакции (3.1) при $n = 1$ в стеклах и расплавах состава 60NS при различных температурах.

T, °C	Частоты колебаний, см^{-1}						Концентрации структурных единиц Q^n , % (погрешность)				k_1 (погрешность)
	Q^0	Q^{12}	Q^1	Q^{21}	Q^2	Q^{32}	Q^0	Q^1	Q^2	Q^3	
909	780	809	862	920	954	999	19(1,0)	54(2,7)	21(1,1)	6(0,3)	0,14(0,03)
954	779	809	862	920	952	993	18(0,9)	55(2,8)	20(1,0)	7(0,4)	0,12(0,02)
1015	774	805	860	918	954	1001	18(0,9)	55(2,8)	20(1,0)	7(0,4)	0,12(0,02)
1063	776	805	858	916	950	994	18(0,9)	55(2,8)	21(1,1)	6(0,3)	0,13(0,03)

Таблица 3.12.

Частоты колебания, концентрации Q^n -видов в стеклах и расплавах состава 67NS при различных температурах.

T, °C	Частоты колебаний, см^{-1}			Концентрации структурных единиц Q^n , % (погрешность)		
	Q^0	Q^1	Q^{21}	Q^0	Q^1	Q^2
870	795	867	918	68(3,4)	27(1,4)	5(0,2)

Колебания концевых группировок в структурных единицах Q^n сильно локализованы [266, 267], что позволяет предположить в грубом приближении, эти колебания взаимодействуют с лучом независимо от их количества, взаимного расположения, и пространственной структуры сложных силикатных анионов. Это, в свою очередь, позволяет использовать интенсивность полос в высокочастотной области спектра, как характеристику для расчета концентрации структурных единиц Q^n . Для этого

необходимо вычисление калибровочных коэффициентов между интегральными интенсивностями КР и концентрациями Q^n -видов. Процедура, описанная в [268], применена для расчета количества структурных единиц из спектров стекол и расплавов составов 33NS, 40NS, 50NS, 60NS. В стекле состава 40NS предположительно присутствуют только Q^2 и Q^3 , в то время как тетраэдры с четырьмя мостиковыми атомами (Q^4) отсутствуют. Таким образом, количество определенных структурных единиц Q^n может быть подсчитано аналогично литиево-силикатной системе из уравнений (3.5-3.7).

Предполагая, что калибровочный коэффициент $a_3 = 1$, был определен параметр a_2 равный 1,23. Эти калибровочные коэффициенты использованы для расчета концентрации Q^2 и Q^3 структурных единиц в расплаве 40NS. Результаты суммированы в таблице 3.8. С помощью калибровочных коэффициентов $a_3 = 1$ и $a_2 = 1,23$, рассчитаны количества Q^2 , Q^3 и Q^4 в расплаве Na33 ($\frac{\overline{NBO}}{Si} = 1$) с использованием следующего уравнения 3.6. Мольная доля (N_i) в Q^n -видов рассчитана с использованием уравнения 3.7. Содержания Q^n - видов, рассчитанные из спектров 33NS приведены в таблице 3.7.

Для состава 50NS ($\frac{\overline{NBO}}{Si} = 2$) определен калибровочный коэффициент $a_1 = 1,53$, а из расчетов по составу 60NS ($\frac{\overline{NBO}}{Si} = 3$) определили $a_0 = 2,56$.

Таблицы 3.9-3.12 содержат результаты расчетов количества Q^n для стекол и расплавов 50NS, 55NS, 60NS и 67NS. Рассчитанные калибровочные коэффициенты для определения содержания Q^0 , Q^1 , Q^2 , Q^3 в системе Na_2O-SiO_2 , приведены в таблице 3.13. Установлено, что величина калибровочного коэффициента возрастает с увеличением количества немостиковых атомов кислорода.

Таблица 3.13.

Калибровочные коэффициенты, используемые для расчета концентраций Q^n -видов в системе $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$.

Калибровочный коэффициент a_n	Значение
a_0	2,56
a_1	1,53
a_2	1,23
a_3	1

Распределение Q^n в стеклах может быть определено экспериментально методом MAS-NMR. Результаты ЯМР для силикатных стекол [38] приведены для сравнения с данными спектроскопии комбинационного рассеяния в таблицах 3.7-3.10. Содержание различных структурных единиц в стеклах состава 40NS – 29 мол. % Q^2 и 68 мол. % Q^3 . Этот результат находится в хорошем соответствии с полученными здесь данными комбинационного рассеяния для 40NS (33 мол. % Q^2 и 67 мол. % Q^3) (Таблица 3.8). Такая же корреляция наблюдается в стеклах состава 33NS, 50NS и 55NS, что подтверждает актуальность использованной нами аппаратуры для расчета содержаний Q^n -видов в спектрах комбинационного рассеяния стекол.

Из спектров комбинационного рассеяния расплавов, были получены молярные доли Q^n -видов для составов 33NS, 40NS, 50NS, 55NS, 60NS и 67NS с использованием рассчитанных калибровочных коэффициентов. Интегральные интенсивности полос, относящихся к колебаниям Q^2 и Q^3 единиц в расплавах и стеклах состава 40NS остаются почти постоянными с увеличением температуры. Это позволяет предположить, что калибровочные коэффициенты, являющиеся характеристикой концентрации соответствующих структурных единиц, не зависят от температуры, или, по крайней мере, соотношение этих коэффициентов не изменяется [118]. Согласно этим результатам, калибровочные коэффициенты или их отношения показывают очень слабую температурную зависимость. Таким образом, чтобы рассчитать количество отдельных структурных единиц в

расплавах $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$, мы предположили, что калибровочный коэффициент для характерных связей не зависит от температуры.

Содержания Q^2 и Q^3 единиц могут быть получены из соответствующих интенсивностей КР и калибровочных коэффициентов. Количество полностью полимеризованных тетраэдров Q^4 следует из баланса масс (3.8). Равновесие между структурными единицами в расплаве 33NS описывается формулой (3.1) при $n = 3$. Константа равновесия, рассчитанная из распределения Q^n -видов, растет с температурой. Равновесие смещается в правую сторону, вызывая образование дополнительных тетраэдров Q^2 и Q^4 . Ошибка определения полученных Q^n -концентрации обусловлена ошибками экспериментальных данных и погрешностью прибора и оценивается в менее чем 5 %. При повышении температуры от 20 °С до 970 °С концентрация единиц Q^3 снижается от 80 до 70 мол. % за счет увеличения концентрации Q^2 и Q^4 от 10 до 15 мол. % (рисунок 3.9а).

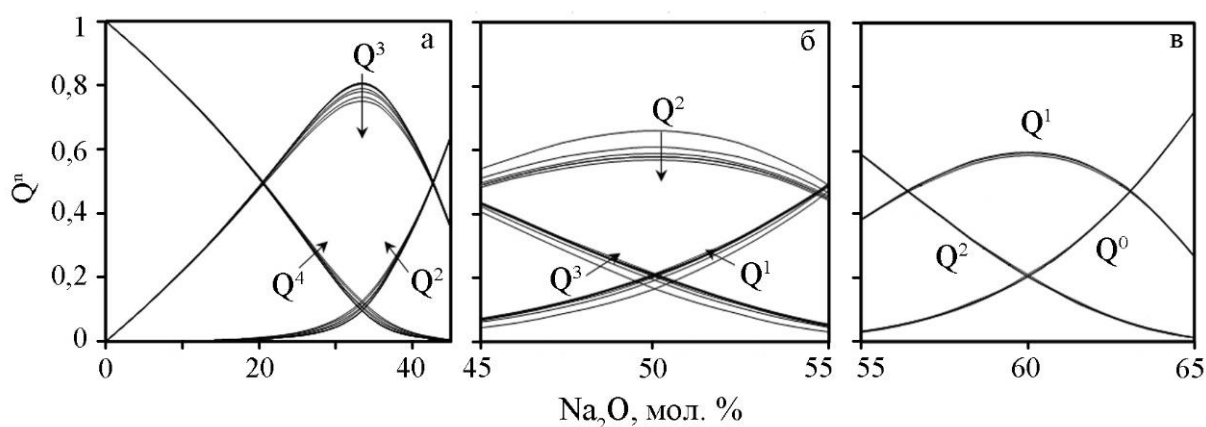


Рисунок. 3.9. Температурная зависимость Q^n -распределения в системе $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ с использованием экспериментально определенных значений констант равновесия для реакции (1) при $n = 3$ (а), 2 (б), и 1(в). Стрелки указывают на изменение концентрации Q^n -тетраэдров с увеличением температуры [114].

Эти значения согласуются с результатами [52], которые показывают распределение Q^n в расплаве 33NS. Интересно, что концентрации Q^n и константа k_3 постоянны до T_g (около 491 °С для 33NS) и становятся зависимыми от температуры в расплавленном состоянии. Относительная ошибка определения констант равновесия не превышает 20 %. Значение k_3

увеличивается от 0,015 до 0,47 с изменением температуры от 20 °С до 970 °С, в то время как Q^3 остаются основными структурными единицами в расплаве 33NS.

Рассчитанные концентрации Q^n видов в стеклах и расплавах 50NS показаны в таблице 3.9. При плавлении и нагревании образца выше 1189 °С количество видов Q^2 снижается от $66 \pm 3,3$ до $57 \pm 2,9$ мол. %, в то время как количество структурных единиц Q^1 и Q^3 увеличивается от $15 \pm 0,8$ до $23 \pm 1,2$ мол. %, и с $19 \pm 1,0$ до $20 \pm 1,0$ мол. %, соответственно. Структурные единицы, взаимодействующие по реакции (3.1) при $n = 2$ представлены главным образом единицами Q^2 , входящими в состав цепочек. Малое количество Q^3 и Q^1 видов говорит о наличии разветвленных цепочек и небольшого количества концевых тетраэдров. Такое поведение структурных единиц указывает на увеличение константы равновесия и смещение равновесия (3.1) вправо. Рисунок 3.9б иллюстрирует Q^n -распределение в области от 45 до 55 мол. % Na_2O в расплаве, рассчитанное с помощью полученных значений k_2 увеличивается от $0,07 \pm 0,01$ для стекла 55NS до $0,14 \pm 0,03$ для расплава при 1189 °С.

При повышении температуры образца 55NS от 20 до 1098 °С уменьшается содержание Q^2 от $44 \pm 2,2$ до $36 \pm 1,8$ мол. % и увеличивается содержание Q^1 от $32 \pm 1,6$ до $40 \pm 2,0$ мол. %. Количество Q^0 и Q^3 изменяется, но они остаются в меньшинстве. По-видимому, это вызвано взаимодействием между видами в соответствии с параллельными реакциями (3.1) при $n = 2$ и $n = 1$, которые привели к образованию цепочек, а также Q^2 и Q^3 в равной степени.

В расплаве 60NS, единицы Q^0 , Q^1 , Q^2 взаимодействуют в соответствии с реакцией (3.1) при $n = 1$. Структурные единицы представлены в основном тетраэдрами SiO_4 с тремя немостиловыми атомами кислорода и незначительным количеством тримеров, тетрамеров и изолированных тетраэдров со всеми немостиловыми атомами кислорода. Из рисунка 3.9в

видно, что количество тетраэдров с одним мостиковым атомом кислорода остается почти постоянным при увеличении температуры. Это означает, что константа равновесия k_1 ($0,13 \pm 0,03$) постоянна и количество Q^3 единиц (около $55 \pm 2,8$ мол. %) стабильно в этом температурном диапазоне. Интересно, что среднее соотношение концентраций Q^2 к Q^1 равно 0,36 для расплава 60NS и 0,42 для расплава 60LS [114]. Можно заметить, что такое высокое содержание структурных единиц Q^2 в расплавах системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ является характерным. При изучении расплавов состава $\text{M}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) методом спектроскопии КР, авторы [52, 111] также отметили, что результаты по системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ отличаются от таковых для $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ систем. Если для натриево- и калиевосиликатных расплавов был зафиксирован сдвиг реакции 3.1 вправо с ростом температуры, то литиевосиликатная система в области составов от 25 до 33 мол. % Li_2O демонстрирует обратное поведение. Исследования в данной работе подтверждают эти результаты [111] в области малощелочных составов и значительно расширяют область изучения расплавов методом высокотемпературной спектроскопии КР. На рисунке 3.5 (а, б, в) показано поведение Q^n -видов с увеличением температуры, встречающихся в литиевых ди-, мета- и пиросиликатных системах, с использованием экспериментально определенных значений констант равновесия для реакции (3.1) при $n = 3, 2$ и 1 , соответственно. При сопоставлении с температурной и композиционной зависимостью Q^n -распределения для системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (рисунок 3.9) можно заметить описанные выше особенности. Изменения констант равновесия реакций между структурными единицами в литиево-силикатной системе не выглядят столь значительными, как в случае системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, но разница в температурной зависимости заметна. Рассчитанные концентрации Q^n видов в расплаве 67NS при 870°C приведены в таблице 3.12. Очевидно, что единицы Q^0 являются основными структурными единицами расплава 67NS, в то время как количество Q^1 и Q^2 можно оценить, как $27 \pm 1,4$ и $5 \pm 0,2$ мол. %, соответственно.

Таким образом, результаты КР спектроскопии стекол и расплавов $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ показали, что в зависимости от состава в системе наблюдаются структурные единицы Q^0 - Q^4 с 0, 1, 2, 3, 4 немоستиковыми атомами кислорода. Чтобы получить правильную интерпретацию всех полос в спектрах КР в описание структуры силикатных стекол и расплавов были включены дополнительные промежуточные типы структурных единиц. В соответствии с концепцией второй координационной сфере атома Si для моделирования спектров КР могут быть предложены три дополнительные типы Q^n -видов. Подробная информация приводится в Таблице 3.14. Полосы КР показывают, что степень полимеризации уменьшается с ростом содержания Na_2O от чистого SiO_2 до Na_4SiO_4 . Вычисленная зависимость констант равновесия k_n реакции $2Q^n \leftrightarrow Q^{n-1} + Q^{n+1}$, позволяет сделать вывод, что равновесие реакции между Q^n -видами смещается вправо с увеличением температуры для расплавов 33NS и 50NS. Равновесные константы k_3 и k_2 в составах 33NS и 50NS увеличивается от 0,015 для стекла до 0,046 для расплава при 970 °C и от 0,07 для стекла до 0,14 для расплава при 1189 °C, соответственно.

Таблица 3.14.

Интерпретация характеристических полос в спектрах КР расплавов и стекол составов системы $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$.

Область частот, см^{-1}	Обозначение Q^n -единиц	Интерпретация полос
775–830	Q^0	Изолированный тетраэдр с четырьмя немоستиковыми связями
805–858	Q^{12}	Тетраэдр с одним мостиковым атомом кислорода, связанный с Q^2 находящийся на конце цепочечной структуры
858–892	Q^1	Тетраэдр с одним мостиковым атомом кислорода, связанный с Q^1 и являющийся частью димера
902–945	Q^{21}	Тетраэдр с двумя мостиковыми атомами кислорода, связанный с Q^1
939–979	Q^2	Тетраэдр с двумя мостиковыми атомами кислорода, связанный с таким же Q^2 , и являющийся составляющей частью цепочки
983–1016	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

Значения констант равновесия находятся в хорошем соответствии с данными ЯМР для стекол, где рассчитанные константы $k_3 = 0,02$ и $k_2 = 0,06$ [38]. Константа равновесия реакции $2Q^1 \leftrightarrow Q^2 + Q^0$ была оценена как 0,13. На рисунке 3.9 продемонстрировано поведение Q^n -видов, которые происходят в системе ди-, мета- и пиросиликата натрия с ростом температуры. Очевидно, что плавление вызывает сдвиг равновесия реакции в правую сторону для составов 33NS и 50NS. Равновесие между Q^n -видами в расплаве 60NS меняется в пределах экспериментальной погрешности, вероятно, из-за относительно узкого температурного диапазона экспериментальных точек.

3.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния света расплавов и стекол K_2O-SiO_2

Спектры комбинационного рассеяния стекол и расплавов калиево-силикатной системы, полученные при различных температурах, представлены на рисунке 3.10. В работах [118, 120] приведено разложение спектров стекол составов 33KS и 40KS без учета второй координационной сферы атомов кремния, в связи с чем интерпретация является неполной. На рисунке 3.11 показаны модели разложения высокочастотных областей спектров, используемые в данной работе для определения Q^n -распределений в стеклах и расплавах калиево-силикатной системы. Отличительной чертой стекол и расплавов состава 50KS является достаточно интенсивная полоса около 1050 см^{-1} , соответствующая колебанию немостиковых атомов кислорода в тетраэдрах Q^{23} , а также наличие двух типов Q^2 -единиц – Q^2 и Q^{23} в отличие от литиево- и натриево-силикатных стекол, где в спектрах можно выделить структурные единицы Q^2 и Q^{21} . Из спектроскопии ЯМР стекол был сделан вывод, что в отличие от литиевой и натриевой систем, в стекле состава метасиликата калия вероятно наличие значительного количества второго типа Q^2 -единиц [38].

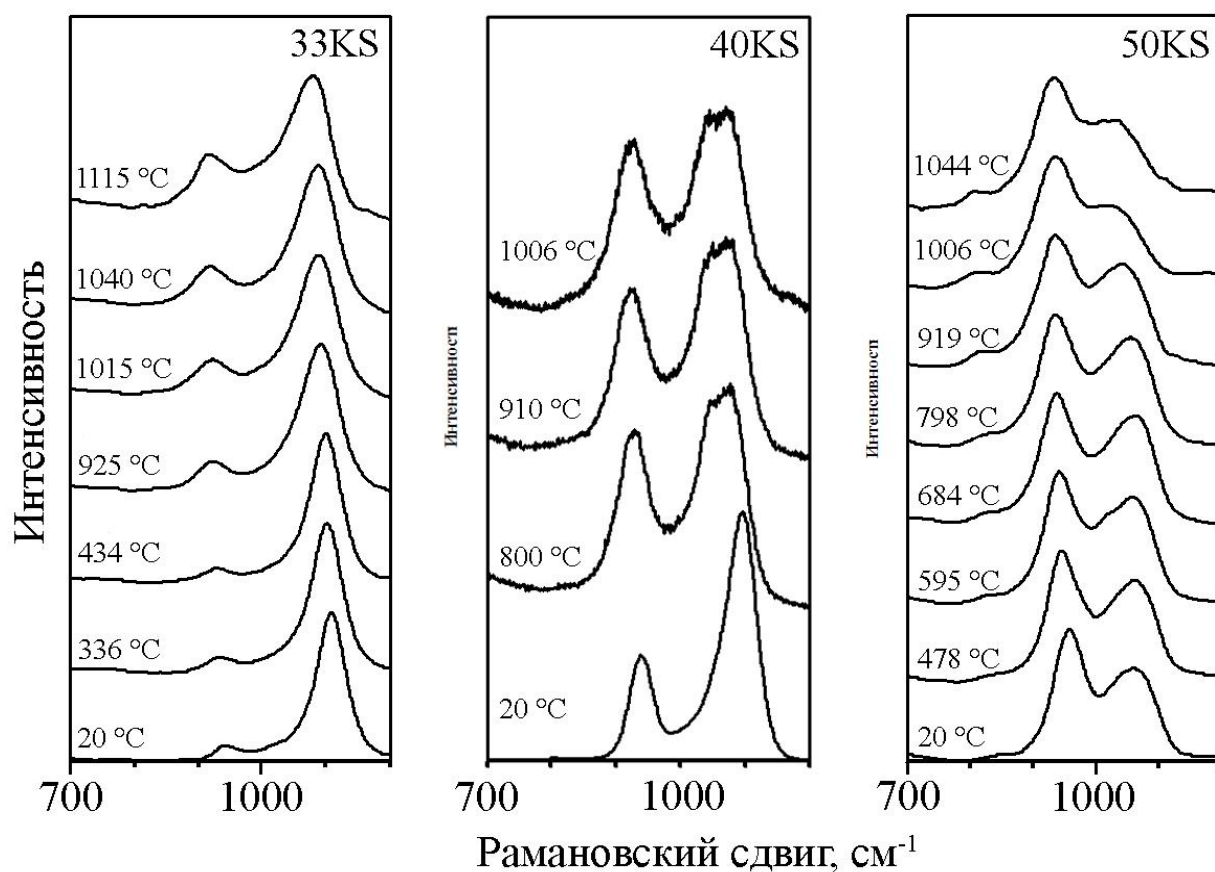


Рисунок 3.10. Спектры комбинационного рассеяния стекол и расплавов составов: $33\text{K}_2\text{O}-67\text{SiO}_2$ (33KS), $40\text{K}_2\text{O}-60\text{SiO}_2$ (40KS), $50\text{K}_2\text{O}-50\text{SiO}_2$ (50KS) в зависимости от температуры [118, 120].

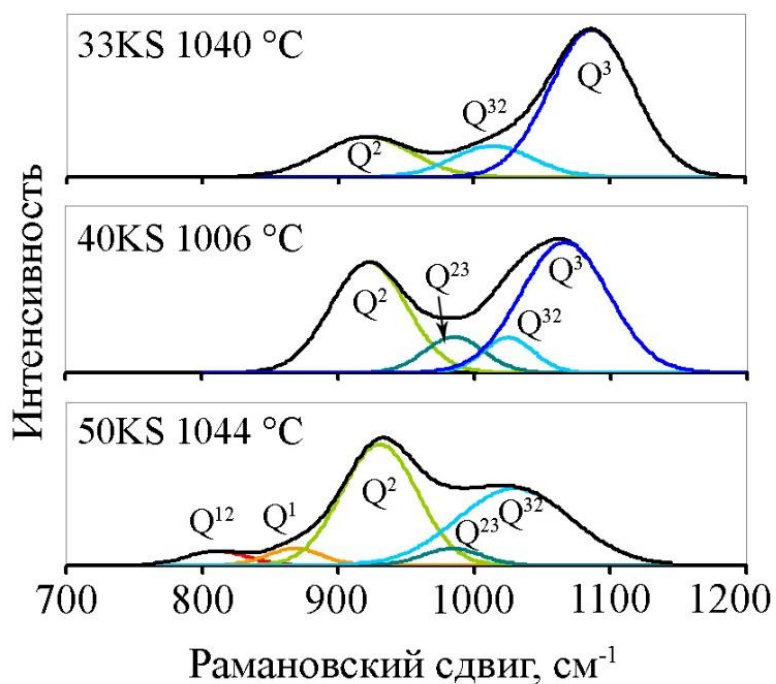


Рис. 3.11. Разложение и интерпретация спектров КР расплавов $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$.

Полученные в данной работе результаты разложения спектров КР стекол и расплавов метасиликата калия в сопоставлении с данными ЯМР стекол этого же состава [38] позволяют сделать вывод о значительном влиянии размера катиона-модификатора на структуру стекла и расплава, и как следствие, распределение Q^n - единиц системы.

Дальнейшая процедура, аналогичная той, что применялась для литиево- и натриево-силикатных систем, была применена для пересчета интенсивностей полос в концентрации структурных единиц. Полученные коэффициенты перехода a_n приведены в таблице 3.15.

Таблица 3.15.

Калибровочные коэффициенты, используемые для расчета концентраций Q^n -видов в стеклах и расплавах системы K_2O-SiO_2 .

Калибровочный коэффициент a_n	Значение
a_1	5,93
a_2	1,8
a_3	1

Результаты моделирования высокочастотной области спектров стекол и расплавов состава 33KS и 50KS, представлены в таблицах 3.16 и 3.17, соответственно.

Таблица 3.16.

Частоты колебаний, концентрации структурных единиц Q^n , константы равновесия реакции (3.1) при $n = 3$ в стеклах и расплавах состава 33KS при различных температурах (¹-данные, полученные методом ЯМР в работе [38]).

Т, °С	Частоты колебаний, см ⁻¹			Концентрации структурных единиц Q^n , % (погрешность)			k_3 (погрешность)
	Q^2	Q^{32}	Q^3	Q^4	Q^3	Q^2	
20	946	1036	1108	8 (0,4)/7 ¹	84 (4,2)/86 ¹	8 (0,4)/7 ¹	0,01(0,002)
336	936	1031	1102	10(0,5)	80(4,0)	10(0,5)	0,01(0,002)
434	931	1045	1101	9(0,45)	82(4,1)	9(0,45)	0,01(0,002)
925	925	1017	1091	15(0,75)	70(3,5)	15(0,75)	0,05(0,01)
1015	924	1016	1089	19(0,95)	62(3,1)	19(0,95)	0,09(0,02)
1040	920	1013	1087	20(1,0)	60(3,0)	20(1,0)	0,15(0,03)
1115	921	1005	1077	22(1,1)	56(2,8)	22(1,1)	0,23(0,05)

Таблица 3.17.

Частоты колебаний, концентрации структурных единиц Q^n , константы равновесия реакции (3.1) при $n = 2$ в стеклах и расплавах состава 50KS при различных температурах.

Т, °С	Частоты колебаний, см ⁻¹					Концентрации структурных единиц Q^n , % (погрешность)			k_2 (погрешность)
	Q^{12}	Q^1	Q^2	Q^{23}	Q^{32}	Q^1	Q^2	Q^3	
20	842	905	952	993	1062	20(1,0)	56(2,8)	24(1,2)	0,16(0,03)
595	834	889	940	994	1061	24(1,2)	53(2,65)	23(1,15)	0,19(0,04)
684	828	880	936	998	1064	25(1,25)	53(2,65)	21(1,05)	0,19(0,04)
747	829	883	937	1000	1061	25(1,25)	53(2,65)	22(1,1)	0,20(0,04)
798	828	880	935	998	1061	25(1,25)	55(2,75)	20(1,0)	0,17(0,03)
909	822	874	935	994	1046	26(1,3)	54(2,7)	21(1,05)	0,18(0,04)
919	820	871	935	988	1043	25(1,25)	51(2,55)	24(1,2)	0,23(0,05)
1006	811	869	934	984	1028	30(1,5)	49(2,45)	22(1,1)	0,27(0,05)
1044	810	868	930	984	1030	29(1,45)	48(2,4)	23(1,15)	0,29(0,06)

Равновесие между структурными единицами в расплаве 33KS описывается формулой (3.1) при $n = 3$. Константа равновесия, рассчитанная из распределения Q^n -видов, растет с температурой. Равновесие смещается в правую сторону, вызывая образование дополнительных тетраэдров Q^2 и Q^4 . При повышении температуры от 20 до 1115 °С, концентрация единиц Q^3 снижается от 84 до 56 мол. % за счет увеличения концентрации Q^2 и Q^4 от 8 до 22 мол. % (рисунок 3.12а). Значение k_3 увеличивается от 0,01 до 0,23 с изменением температуры от 20 до 1115 °С, в то время как Q^3 остаются основными структурными единицами в расплаве 33KS.

Рассчитанные концентрации Q^n видов в стеклах и расплавах 50KS показаны в таблице 3.17. При плавлении и нагревании образца до 1044 °С количество видов Q^2 снижается с $56 \pm 2,8$ до $48 \pm 2,4$ мол. %. Структурные единицы, взаимодействующие по реакции (3.1) при $n = 2$ представлены, главным образом, единицами Q^2 , входящими в состав цепочек. Повышенное количество Q^3 и Q^1 видов говорит о значительном сдвиге реакции (3.1) в правую сторону для всех температурных точек. Рисунок 3.12б иллюстрирует Q^n -распределение в области от 45 до 55 мол. % K_2O в расплаве, рассчитанное с помощью полученных значений k_2 , которое увеличивается от $0,16 \pm 0,03$ для стекла 50KS до $0,29 \pm 0,06$ для расплава при 1044 °С.

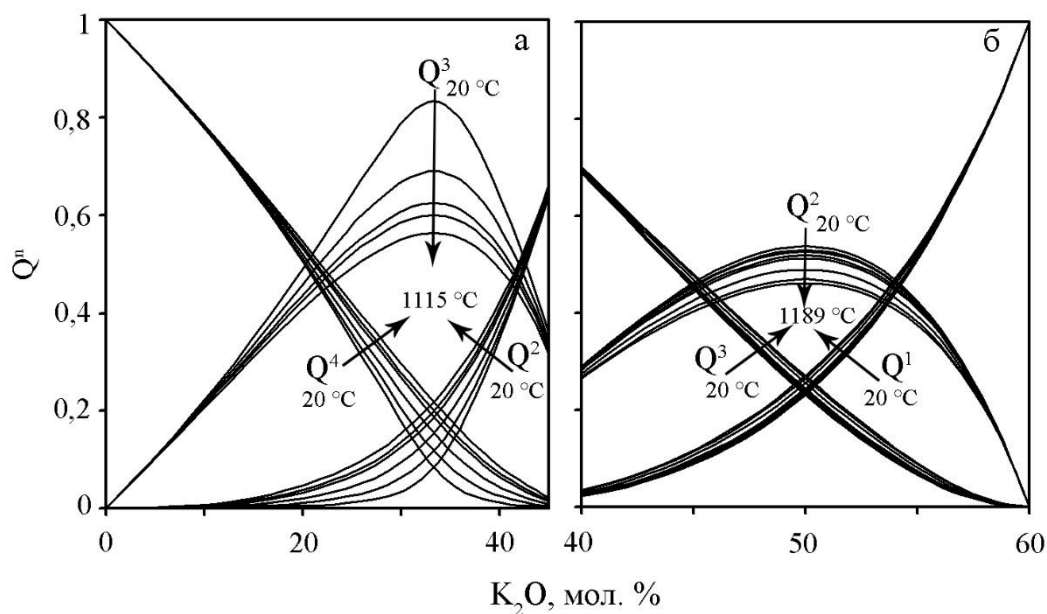


Рисунок. 3.12. Температурная зависимость Q^n -распределения в системе K_2O-SiO_2 с использованием экспериментально определенных значений констант равновесия для реакции (1) при $n = 3$ (а) и 2 (б). Стрелки указывают на изменение концентрации Q^n -тетраэдров с увеличением температуры [120].

Таблица 3.18.

Интерпретация характеристических полос в спектрах КР расплавов и стекол составов системы K_2O-SiO_2 .

Область частот, cm^{-1}	Обозначение Q^n -единиц	Интерпретация полос
810–842	Q^{12}	Тетраэдр с одним мостиковым атомом кислорода, связанный с Q^2 находящийся на конце цепочечной структуры
868–946	Q^1	Тетраэдр с одним мостиковым атомом кислорода, связанный с Q^1 и являющийся частью димера
930–952	Q^2	Тетраэдр с двумя мостиковыми атомами кислорода, связанный с таким же Q^2 , и являющийся составляющей частью цепочки
984–993	Q^{23}	Тетраэдр с двумя мостиковыми атомами кислорода, связанный с Q^3
1030–1062	Q^{32}	Тетраэдр с тремя мостиковыми атомами кислорода, связанный с Q^2

Проведенная интерпретация спектров комбинационного рассеяния щелочно-силикатных стекол и расплавов с учетом второй координационной сферы атомов кремния (таблица 3.18) позволила определить количественные характеристики структуры изучаемых систем. Полученные данные о положениях полос в спектрах комбинационного рассеяния изученных систем являются основой для интерпретации экспериментальных данных по

спектроскопии многокомпонентных оксидных материалов, одним из компонентов которых является кремнезем [269-272]. Кроме того, были вычислены концентрации структурных единиц и константы равновесия реакций между ними в зависимости от температуры, построены Q^n -распределения от составов и определены их особенности. Можно отметить, что в ряду Li-Na-K наблюдается рост содержания Q^3 -тетраэдров в стеклах и расплавах составов, содержащих 50, 40 и 33 мол. % оксида щелочного катиона. Тогда как литиевосиликатные стекла содержат наибольшие количества Q^2 -единиц. В натриево- и калиевосиликатной системах повышение температуры способствует разупорядочению системы, в то время как структурные единицы в расплавах литиевосиликатной системы остаются постоянными или становятся ближе к упорядоченному распределению, чем к случайному. С учетом технических и расчетных погрешностей, составляющих 20 % для k_n , можно сделать вывод, что константы равновесия остаются фиксированными или возрастают с температурой в пределах погрешности эксперимента. Кроме того, в литиево-силикатной системе наблюдалось увеличение содержания Q^2 -видов в соединениях 60LS по сравнению с системой K_2O-SiO_2 и Na_2O-SiO_2 . Как следствие, литиевосиликатная система содержит большее количество цепочечных структур независимо от состава по сравнению с остальными щелочносиликатными расплавами.

3.4. Спектроскопия комбинационного рассеяния света стекол системы $Li_2O-K_2O-SiO_2$

Спектры комбинационного рассеяния стекол полищелочной системы состава $xLi_2O \cdot (40-x)K_2O \cdot 60SiO_2$ ($x = 0, 10, 20, 30$ и 40 мол. %) были взяты из работы [118]. Интерпретация спектров КР трехкомпонентной системы проведена на основе результатов разложения бинарных стекол литиево- и калиевосиликатных систем (таблицы 3.6 и 3.18). С учетом дополнительных структурных единиц Q^{32} (рисунок 3.3), отличающихся от Q^3 своей второй

координационной сферой, стало возможным разложение контуров спектров на суперпозицию линий гауссовской формы (рисунок 3.13).

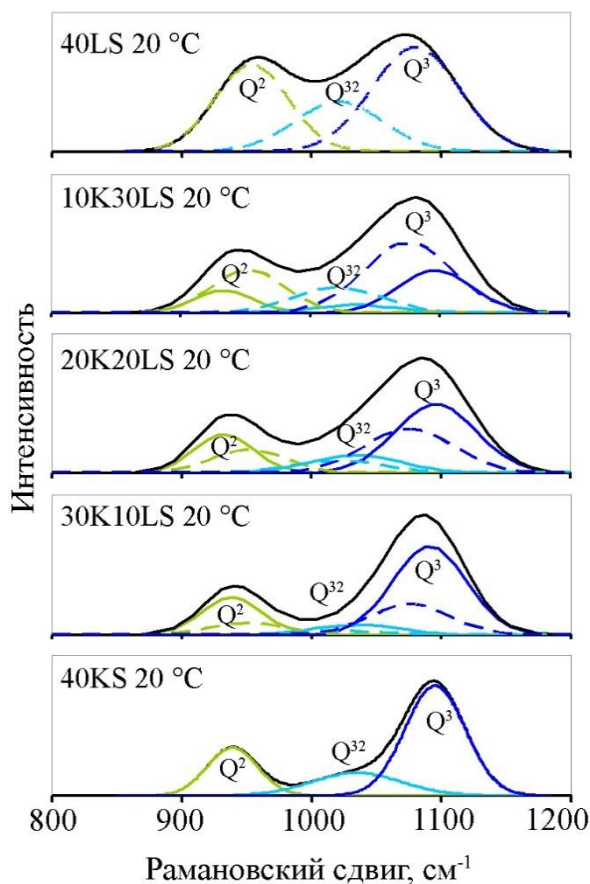


Рисунок 3.13. Разложение и интерпретация спектров КР стекол системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$.

Высокочастотные области спектров стекол составов 10K30LS, 20K20LS и 30K10LS были разложены на 3 пары линий, характерных для колебаний тетраэдров Q^2 , Q^{32} и Q^3 , координируемые катионами лития и калия. Из полученных параметров полос с учетом коэффициентов перехода от интенсивностей к концентрациям рассчитаны распределения структурных единиц и их соотношения. Полученные результаты согласуются с выводами, полученным из спектроскопии КР бинарных силикатных систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. В зависимости от того, литий или калий являются модификаторами (а также соотношения $\text{Li}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ в силикатном стекле, содержащего 40 мол. % оксида щелочного катиона), можно отметить значительные отличия в соотношении Q^3/Q^2 единиц. Так, для стекла состава 40LS при замещении лития калием это отношение постепенно увеличивается

от 2,1 до 3,5, что сопоставимо с данными [38], где значение увеличивается от 2,2 до 2,5. При наличии катионов двух видов (Li^+ and K^+) в силикатной системе, катион более сильного основания (K^+) предпочитает занимать позиции около тетраэдров SiO_4 с одним немостиковым атомом кислорода, тогда как катион более слабого основания (Li^+) предпочитает находиться с тетраэдром SiO_4 с двумя немостиковыми атомами кислорода [273]. Данный факт был указан в качестве причины того, почему литиевосиликатная система не показывает такую же температурную зависимость реакции (3.1) при $n = 3$, что и натриевосиликатная система [262]. Авторы полагают, что ионы Na^+ предпочитают положения возле Q^3 положениям возле Q^2 , когда ионы Li^+ показывают безразличие, и объясняют это ионными характеристиками ионов щелочных металлов (ионным радиусом или силой связи). Данные результаты хорошо согласуются с принципом полярности химических связей и представлениями о кислотно-основном взаимодействии в силикатных расплавах [218, 274]. Вероятно, с выявленными особенностями структуры может быть связано проявление «полищелочного эффекта», который выражается в нелинейной зависимости физико-химических свойств стекол от состава. На это указывает, в частности, распределение катионов, обладающих различными ионными потенциалами, между анионными мотивами различного строения. Из полученных нами распределений структурных единиц следует, что катионы калия связываются с сильно полимеризованными структурами типа Q^3 , тогда как катионы лития координируются в основном немостиковыми атомами кислорода цепочечных структур, состоящих из тетраэдров типа Q^2 , что в конечном итоге будет влиять на свойства полученных стекол. Результаты согласуются с данными для содержащих щелочно-земельные катионы-модификаторы трехкомпонентных силикатных систем, в которых было показано, что повышенная полимеризация кремниево-кислородной сети играет важную роль в ионной проводимости [275].

Выводы:

Проведена интерпретация спектров комбинационного рассеяния стекол и расплавов бинарных систем M_2O-SiO_2 ($M - Li, Na, K$) с учетом второй координационной сферы атомов кремния. Получены распределения структурных единиц, определены константы равновесия реакций между ними в зависимости от состава и температуры силикатных расплавов. Определены основные закономерности изменения Q^n -распределения в зависимости от типа катиона-модификатора. 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 Na_2O-SiO_2 и K_2O-SiO_2 . Из рассчитанных данных следует, что величина радиуса щелочного катиона влияет на смещение равновесия реакций между структурными единицами системы во всем диапазоне составов. На основании результатов спектроскопии комбинационного рассеяния бинарных систем была проведена интерпретация спектров КР трехкомпонентных стекол системы $Li_2O-K_2O-SiO_2$. Выявлены особенности структуры в зависимости от соотношения Li_2O/K_2O 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.

ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ РАСПЛАВОВ И СТЕКОЛ ЩЕЛОЧНО-ГЕРМАНАТНЫХ СИСТЕМ

4.1. Спектроскопия комбинационного рассеяния света расплавов и стекол системы K_2O-GeO_2

Спектры комбинационного рассеяния стекол и расплавов составов $xK_2O \times (100-x)GeO_2$, где $x = 0, 10, 20, 30$ и 40 мол. % [81] представлены на рисунке 4.1. Из рисунка видно, что положения и интенсивности полос значительно изменяются в зависимости от состава. Так, полоса 420 см^{-1} , доминирующая в среднечастотной области спектра стеклообразного GeO_2 , исчезает при добавлении 10 мол. % K_2O . В то время как плечо 540 см^{-1} при добавлении 10 мол. % K_2O к стеклообразному оксиду германия увеличивается и становится доминирующим. При этом со стороны высоких частот в составе 10К появляется ярко выраженное плечо 600 см^{-1} . В спектре стекла 20К кроме плеча 600 см^{-1} появляется дополнительное плечо в области 650 см^{-1} . Рост интенсивностей высокочастотных плеч (600 и 650 см^{-1}) происходит на фоне сдвига полосы 540 см^{-1} в коротковолновую область спектра до 520 см^{-1} . Оба плеча полностью исчезают при достижении содержания оксида-модификатора 40 мол. %. В высокочастотной области спектра КР стеклообразного GeO_2 (0К) присутствуют две полосы 860 и 980 см^{-1} , которые сначала сдвигаются в сторону низких частот в составе 10К, а потом практически исчезают или не видны из-за появления ярко выраженной полосы 877 см^{-1} в составе 20К. Дальнейшее увеличение содержания оксида-модификатора до 30 мол. % приводит к закономерному увеличению интенсивности полосы 877 см^{-1} и исчезновению полосы 770 см^{-1} , наблюдаемой в спектре стекла состава 20К. Спектр стекла 40К кроме этой полосы содержит дополнительную высокочастотную полосу 780 см^{-1} , в то время как в натриево-германатной системе она проявляется уже при добавлении 30 мол. % Na_2O [124].

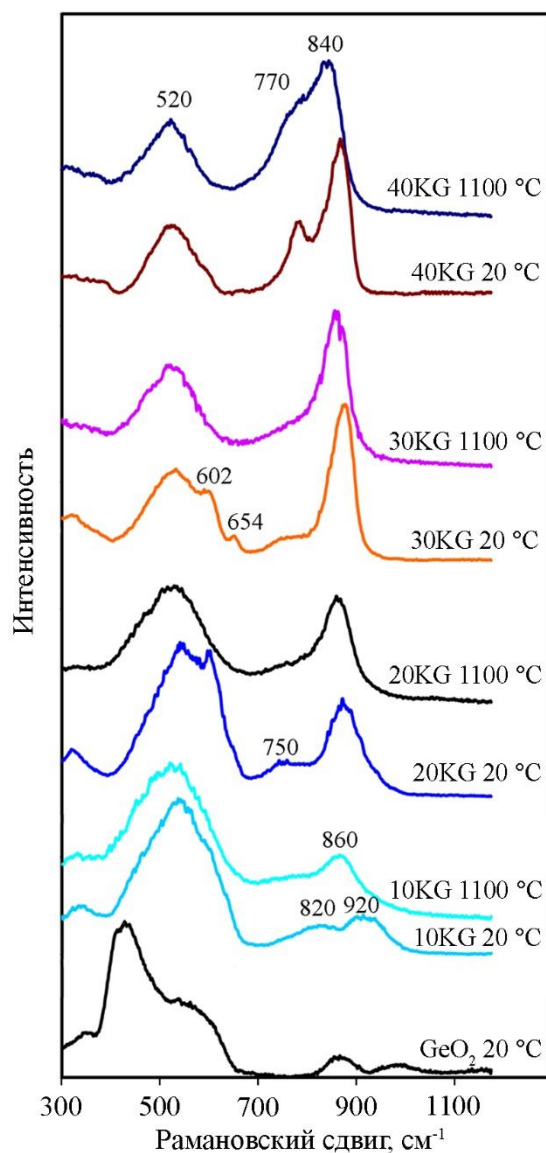


Рисунок 4.1. Сравнение спектров КР стекла GeO_2 , стекол и расплавов системы $\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ [276].

Для уточнения интерпретации использован подход, впервые опубликованный Камитсосом [92] для интерпретации спектров КР рубидиево-германатных стекол (рисунок 4.2). Для получения детальной структурной информации об изменении координационного числа атомов германия и перераспределения структурных единиц в стеклах в зависимости от состава проведено разложение низкочастотной и высокочастотной областей спектров щелочно-германатных стекол на составляющие. Для этого использована методика разложения спектров КР бинарных германатов на отдельные линии гауссовской формы [81], однако были внесены поправки в

разложение высокочастотной области спектров с учетом второй координационной сферы атомов германия, применяемой в данной работе для силикатных систем (см. Главу 3).

На рисунке 4.2 проведено сопоставление спектров КР стекла и кристалла состава 20К со спектрами тех германатов, в которых было установлено существование высококоординированных атомов Ge. Так, $K_2Ge_8O_{17}$ – соединение, где доказано существование пятикоординированного германия [2, 126], тогда как спектр кристалла $K_4Ge_9O_{20}$ содержит пики, соответствующие 4 и 6-координированному германию [92]. Также, на рисунке 4.2 приведено сопоставление спектров калиевогерманатной системы содержащей 20 мол. % оксида калия со спектрами КР GeO_2 -кварц (^{41}Ge) и GeO_2 -рутил (^{61}Ge) модификациями оксида германия. Из рисунка 4.2 видно, что спектру оксида германия типа кварц, состоящего полностью из тетраэдров $[GeO_4]$, соответствует полоса в области 440 см^{-1} . При добавлении оксида модификатора данная полоса смещается в сторону высоких частот и в спектрах КР бинарных щелочно-германатных стекол ей соответствует полоса в области 520 см^{-1} . В спектре рутилоподобного оксида германия отчетливо наблюдается полоса в области 702 см^{-1} , соответствующая колебаниям ^{61}Ge , которая при добавлении оксида модификатора смещается в сторону средних частот, достигая в бинарных щелочно-германатных стеклах положения около 600 см^{-1} . В спектре КР кристалла состава $K_2Ge_8O_{17}$ интенсивная полоса около 470 см^{-1} соответствует колебаниям пятикоординированного атома германия [2]. При сопоставлении спектров КР щелочно-германатных стекол и кристаллов $K_2Ge_8O_{17}$ и $K_4Ge_9O_{20}$, со спектрами КР кварце- и рутилоподобной модификациями оксида германия видно, что широкая полоса $400\text{--}650\text{ см}^{-1}$, наблюдаемая в спектре стекла 20К, является суперпозицией полос, которые соответствуют колебаниям четырех- (полосы 520 и 553 см^{-1}) и шестикоординированного (полосы 570 , 603 , 624 и 650 см^{-1}) германия. Из рисунка 4.2 очевидно, что между положениями основных полос в спектре стекла и основных полос в спектрах кристалла состава 20К наблюдается

явное соответствие – наиболее интенсивным линиям в спектре стекла соответствуют наиболее интенсивные полосы в спектре кристалла. Очевидно, что при переходе кристаллического германата калия 20К в стеклообразное состояние происходит разупорядочение структуры кристалла за счет нарушения ближнего порядка кристаллической решетки и изменение координационного числа атома германия.

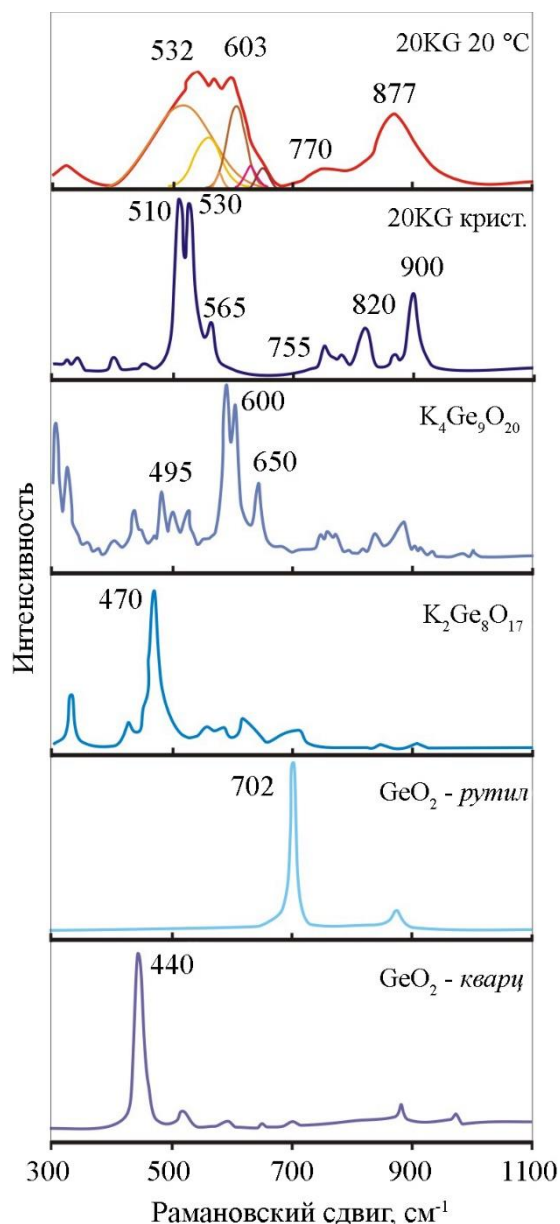


Рисунок 4.2. Сопоставление спектров КР стекла $20\text{K}_2\text{O}-80\text{GeO}_2$ (20KG), кристаллов 20KG, $\text{K}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$, $\text{K}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$, GeO_2 (рутил) и GeO_2 (кварц) [92, 223].

В соответствии с принятой интерпретацией было проведено разложение низкочастотной области спектров стекол калиево-германатной

системы (рисунок 4.3). В таблице 4.1. показаны основные характеристики полос и их интерпретация. Полученные интенсивности линий во всех областях спектров КР отнормированы на самую интенсивную полосу в каждом спектре для объективного сопоставления результатов разложений спектров различных образцов.

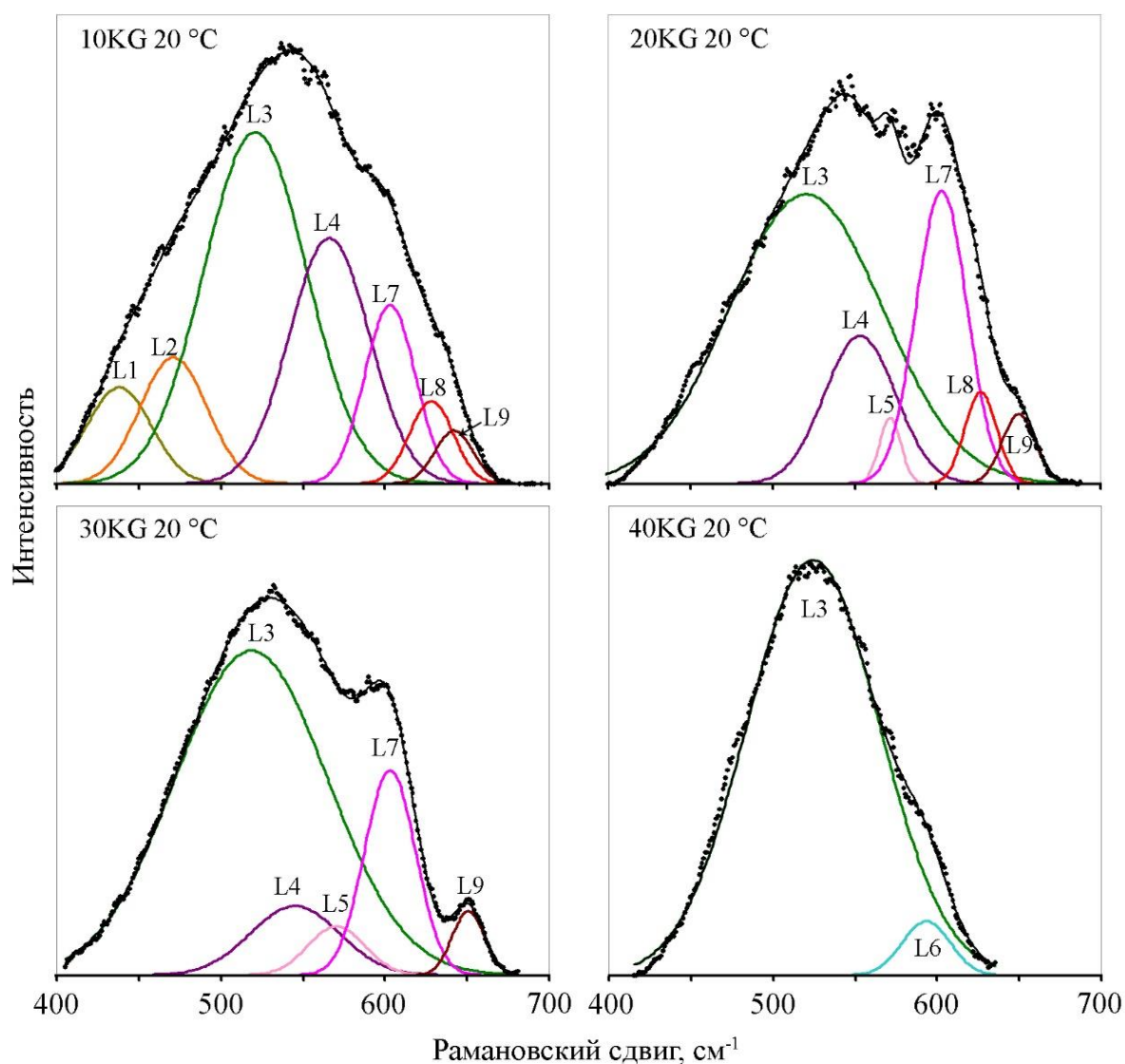


Рисунок 4.3. Разложение низкочастотной части КР спектров стекол составов: $10\text{K}_2\text{O}-90\text{GeO}_2$ (10KG), $20\text{K}_2\text{O}-80\text{GeO}_2$ (20KG), $30\text{K}_2\text{O}-70\text{GeO}_2$ (30KG), $40\text{K}_2\text{O}-60\text{GeO}_2$ (40KG) [277].

Таблица 4.1.

Характеристика и интерпретация низкочастотных полос КР спектров стекол системы $x\text{K}_2\text{O}-(100-x)\text{GeO}_2$.

Линия		Содержание K_2O , мол. %				Интерпретация
		10	20	30	40	
L1	Центр, см^{-1}	438	–	–	–	Симметричные валентные колебания мостиков $^{[4]}\text{Ge-O-}^{[4]}\text{Ge}$ в четырехчленных кольцах, состоящих из тетраэдров $[\text{GeO}_4]$
	Площадь	10,6	–	–	–	
L2	Центр, см^{-1}	471	–	–	–	Колебания $^{[5]}\text{Ge}$
	Площадь	14,7	–	–	–	
L3	Центр, см^{-1}	521	520	519	524	Симметричные валентные колебания мостиков $^{[4]}\text{Ge-O-}^{[4]}\text{Ge}$ в трехчленных кольцах, состоящих из тетраэдров $[\text{GeO}_4]$
	Площадь	62,9	82,8	49,2	45,0	
L4	Центр, см^{-1}	566	553	545	–	Симметричные валентные колебания $^{[4]}\text{Ge-O-}^{[4]}\text{Ge}$
	Площадь	34,2	19,8	6,2	–	
L5	Центр, см^{-1}	–	572	570	–	Колебания $^{[4]}\text{Ge-O-}^{[6]}\text{Ge}$
	Площадь	–	2,7	2,8	–	
L6	Центр, см^{-1}	–	–	–	593	Симметричные валентные колебания циклов C_2 , состоящих из тетраэдров $[\text{GeO}_4]$
	Площадь	–	–	–	2,1	
L7	Центр, см^{-1}	603	603	603	–	Колебания структурных единиц, состоящих из связанных между собой тетраэдров $[\text{GeO}_4]$ и октаэдров $[\text{GeO}_6]$
	Площадь	15,8	28,1	10,5	–	
L8	Центр, см^{-1}	628	627	–	–	Колебания $^{[6]}\text{Ge}$
	Площадь	6,3	5,5	–	–	
L9	Центр, см^{-1}	642	650	651	–	Колебания $^{[6]}\text{Ge}$
	Площадь	3,6	4,3	2,1	–	

Моделирование высокочастотного контура спектров КР на суперпозицию линий гауссовской формы было проведено в соответствии с разработанной методикой и представлено на рисунке 4.4. В таблице 4.2. показаны основные характеристики полос и их интерпретация. Основным отличием спектров КР германатных систем от силикатных в области $700\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ является наличие TO/LO – расщепления, которое характеризует антисимметричные валентные колебания связей Ge-O-Ge в полностью полимеризованной сетке стекла GeO_2 [278, 279]. При разложении контура на составляющие линии TO/LO – расщепление обозначено как Н1 и Н2 и характеристики полос также приведены в таблице 4.1. Можно заметить, что

при добавлении оксида калия в систему полосы H1 и H2 уменьшаются и положения их максимумов смещаются в низкочастотную область. Подобное поведение очевидно является следствием уменьшения количества структурных единиц Q^4 и изменением длин связей Ge-O.

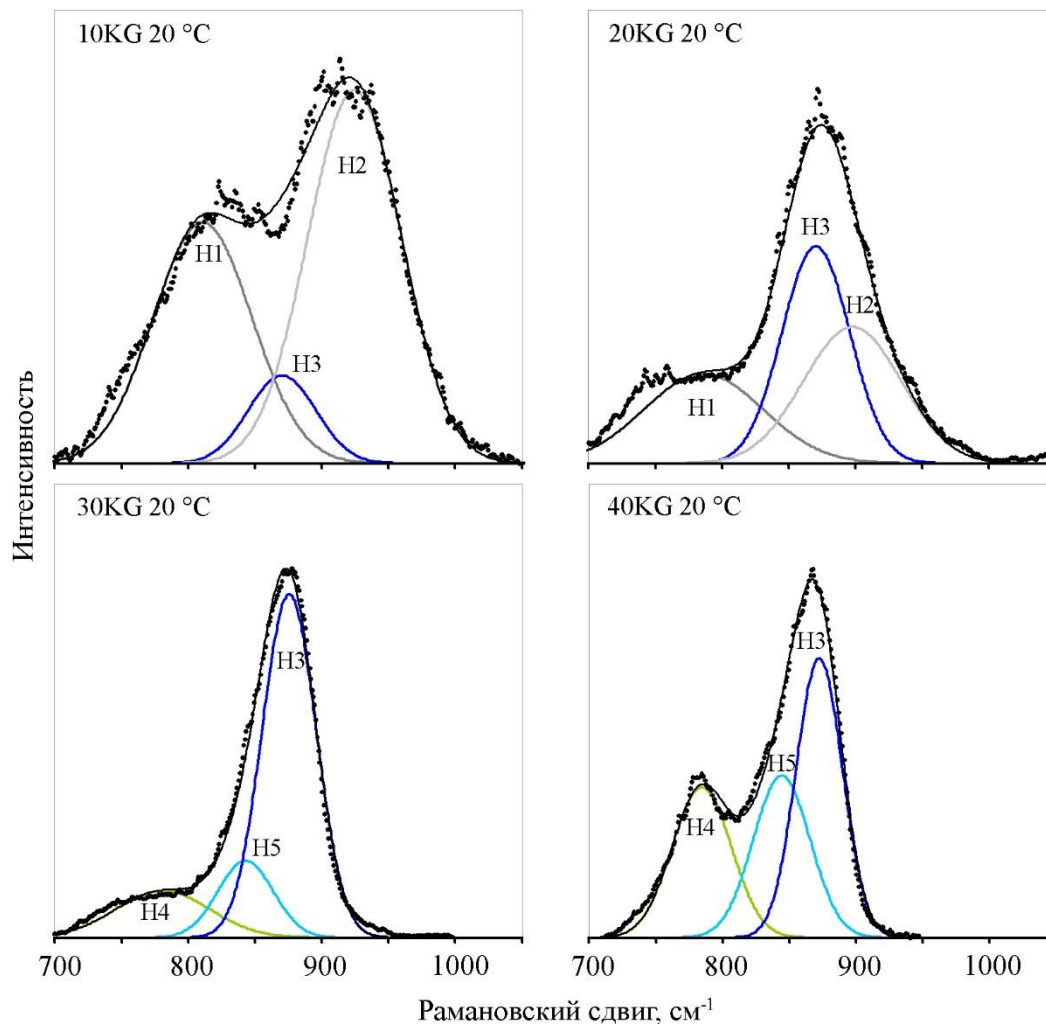


Рисунок 4.4. Разложение высокочастотной части КР спектров стекол составов: $10K_2O-90GeO_2$ (10KG), $20K_2O-80GeO_2$ (20KG), $30K_2O-70GeO_2$ (30KG), $40K_2O-60GeO_2$ (40KG) [277].

Таблица 4.2.

Характеристика и интерпретация высокочастотных полос КР спектров стекол системы $x\text{K}_2\text{O}-(100-x)\text{GeO}_2$.

Линия		Содержание K_2O , мол. %				Интерпретация
		10	20	30	40	
Н1	Центр, см^{-1}	811	786	—	—	ТО расщепление антисимметричных валентных колебаний связей $^{[4]}\text{Ge-O-}^{[4]}\text{Ge}$ в пределах сетки стекла
	Площадь	14,6	17,6	—	—	
Н2	Центр, см^{-1}	925	898	—	—	ЛО расщепление антисимметричных валентных колебаний связей $^{[4]}\text{Ge-O-}^{[4]}\text{Ge}$ в пределах сетки стекла
	Площадь	21,5	22,3	—	—	
Н3	Центр, см^{-1}	870	870	876	872	Валентные колебания немостиковых атомов кислорода в Q^3 -единицах
	Площадь	3,7	24,5	47,3	32,6	
Н4	Центр, см^{-1}	—	—	781	784	Валентные колебания немостиковых атомов кислорода в Q^2 -единицах
	Площадь	—	—	11,3	22,4	
Н5	Центр, см^{-1}	—	—	843	844	Валентные колебания немостиковых атомов кислорода в Q^{32} -единицах
	Площадь	—	—	10,9	23,3	

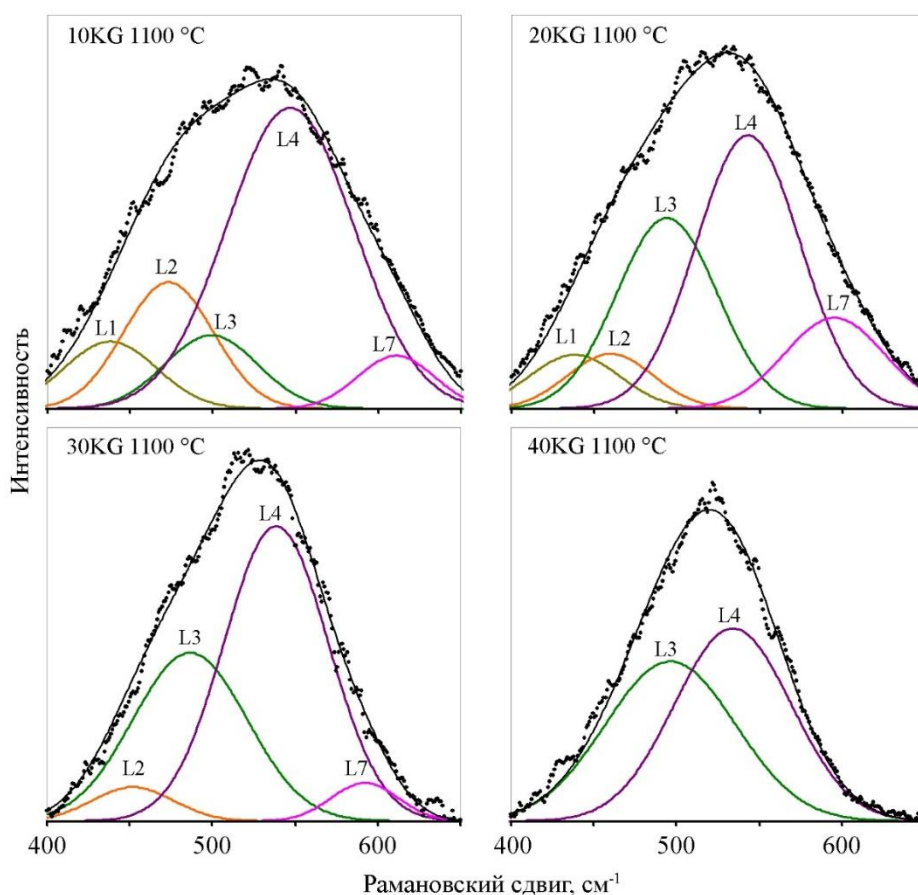


Рисунок 4.5. Разложение низкочастотной части КР спектров расплавов составов: $10\text{K}_2\text{O}-90\text{GeO}_2$ (10KG), $20\text{K}_2\text{O}-80\text{GeO}_2$ (20KG), $30\text{K}_2\text{O}-70\text{GeO}_2$ (30KG), $40\text{K}_2\text{O}-60\text{GeO}_2$ (40KG) [276].

На рисунках 4.5 и 4.6 приведены результаты разложения спектров КР расплавов системы K_2O-GeO_2 , а в таблицах 4.3 и 4.4 представлены характеристики полос, суперпозицией которых являются контуры интерпретируемых спектров.

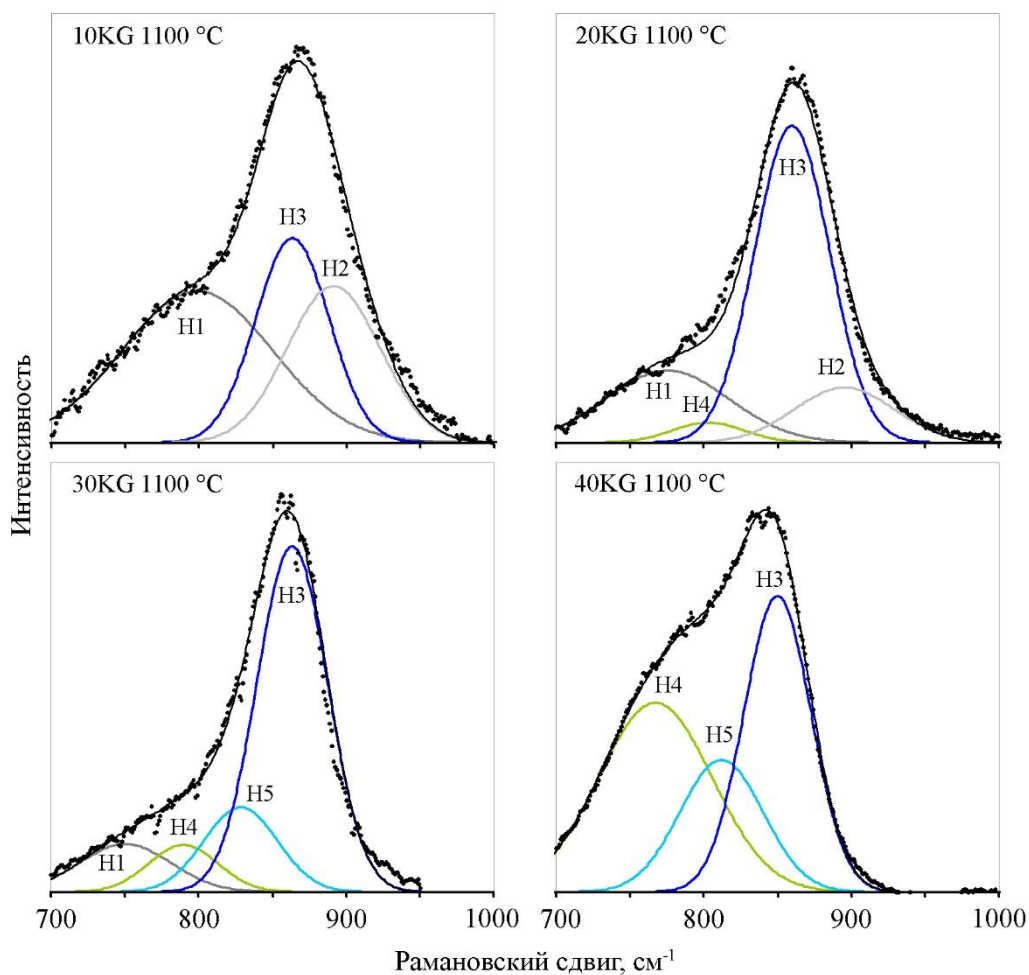


Рисунок 4.6. Разложение высокочастотной части КР спектров расплавов составов: $10K_2O-90GeO_2$ (10KG), $20K_2O-80GeO_2$ (20KG), $30K_2O-70GeO_2$ (30KG), $40K_2O-60GeO_2$ (40KG) [276].

Таблица 4.3.

Характеристика и интерпретация низкочастотных полос КР спектров расплавов системы $x\text{K}_2\text{O}-(100-x)\text{GeO}_2$.

Линия		Содержание K_2O , мол. %				Интерпретация
		10	20	30	40	
L1	Центр, см^{-1}	439	438	–	–	Симметричные валентные колебания мостиков $^{[4]}\text{Ge-O-}^{[4]}\text{Ge}$ в четырехчленных кольцах, состоящих из тетраэдров $[\text{GeO}_4]$
	Площадь	13,9	9,7	–	–	
L2	Центр, см^{-1}	473	460	452		Колебания $^{[5]}\text{Ge}$
	Площадь	25,4	9,4	2,9		
L3	Центр, см^{-1}	499	494	486	496	Симметричные валентные колебания мостиков $^{[4]}\text{Ge-O-}^{[4]}\text{Ge}$ в трехчленных кольцах, состоящих из тетраэдров $[\text{GeO}_4]$
	Площадь	15,3	38,3	20,3	22,3	
L4	Центр, см^{-1}	547	543	538	534	Симметричные валентные колебания $^{[4]}\text{Ge-O-}^{[4]}\text{Ge}$
	Площадь	85,8	56,8	32,7	24,3	
L7	Центр, см^{-1}	611	595	592	–	Колебания структурных единиц, состоящих из связанных между собой тетраэдров $[\text{GeO}_4]$ и октаэдров $[\text{GeO}_6]$
	Площадь	9,1	18,1	2,8	–	

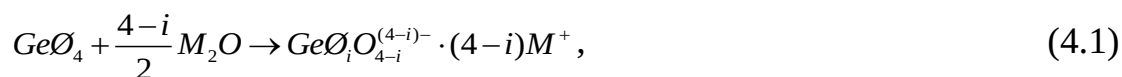
Таблица 4.4.

Характеристика и интерпретация высокочастотных полос КР спектров расплавов системы $x\text{K}_2\text{O}-(100-x)\text{GeO}_2$.

Линия		Содержание K_2O , мол. %				Интерпретация
		10	20	30	40	
H1	Центр, см^{-1}	799	775	750	–	ТО расщепление антисимметричных валентных колебаний связей $^{[4]}\text{Ge-O-}^{[4]}\text{Ge}$ в пределах сетки стекла
	Площадь	19,4	20,2	9,2	–	
H2	Центр, см^{-1}	891	895	–	–	ЛО расщепление антисимметричных валентных колебаний связей $^{[4]}\text{Ge-O-}^{[4]}\text{Ge}$ в пределах сетки стекла
	Площадь	12,6	12,8	–	–	
H3	Центр, см^{-1}	863	860	863	850	Валентные колебания немостиковых атомов кислорода в Q^3 -единицах
	Площадь	13,0	54,9	53,5	44,2	
H4	Центр, см^{-1}	–	803	790	767	Валентные колебания немостиковых атомов кислорода в Q^2 -единицах
	Площадь	–	3,4	7,2	47,7	
H5	Центр, см^{-1}	–	–	829	812	Валентные колебания немостиковых атомов кислорода в Q^{32} -единицах
	Площадь	–	–	13,7	24,5	

Зависимость относительных интенсивностей полос спектров КР стекол и расплавов от состава показана на рисунке 4.7. Относительные интенсивности полос, полученные из данных спектроскопии пропорциональны содержанию структурных единиц, для которых они

являются характерными. Из рисунка 4.7 видно, что постепенное увеличение содержания оксида калия приводит к несколько различным изменениям в структуре стекол и расплавов. Уплотнение сетки стекла приводит к переходу пятикоординированного германия в шестикоординированное состояние. Дальнейшее увеличение содержания оксида калия (более 20 мол. %) ведет к увеличению длины Ge-O-Ge и конечному их разрыву с образованием немостиковых атомов кислорода, т. е. формированию Q^2 и Q^3 единиц. В стекле калиево-германатного состава наблюдается максимум в зависимости содержания шестикоординированного атома германия, тогда как в расплавах такой перегиб неочевиден. Увеличение содержания оксида калия приводит к резкому уменьшению интенсивности полосы, характерной для колебания $^{[5]}\text{Ge}$, что указывает на снижение доли высококоординированных атомов германия в структуре расплавов. Одновременно с этим наблюдается увеличение интенсивности полос, связанных с колебаниями полос, характерных для немостиковых атомов кислорода, что соответствует росту содержания сначала структурных единиц Q^3 , а затем Q^2 в расплавах также, как в стеклах. Обозначая мостиковый атом кислорода знаком $\emptyset$, а немостиковые атомы кислорода – O, можно записать структурную единицу Q^3 как $\text{Ge}\emptyset_3\text{O}^-$, Q^4 – как $\text{Ge}\emptyset_4$ и так далее. Тогда вышеописанная модификация германатной сетки, в общем случае, описывается реакцией [101]:



где i может принимать значения, в общем случае, от 0 до 4.

Сопоставление результатов разложения спектров КР стекол и расплавов позволило определить изменения относительных интенсивностей полос (рисунок 4.8) и обсудить структурные преобразования, возникающие при стекловании расплавов. На рисунке 4.8 показано как изменяются

содержания структурных единиц в калиевогерманатной системе при различных содержаниях оксида калия в зависимости от температуры.

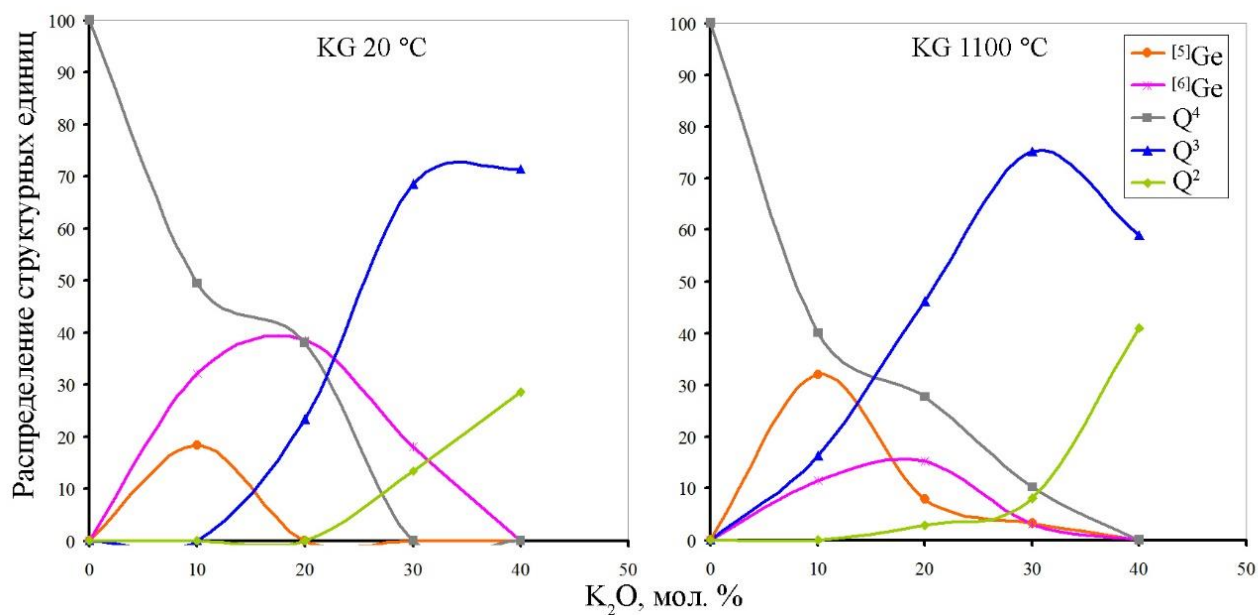


Рисунок 4.7. Распределение структурных единиц в стеклах и расплавах системы $x\text{K}_2\text{O}-(100-x)\text{GeO}_2$ в зависимости от состава.

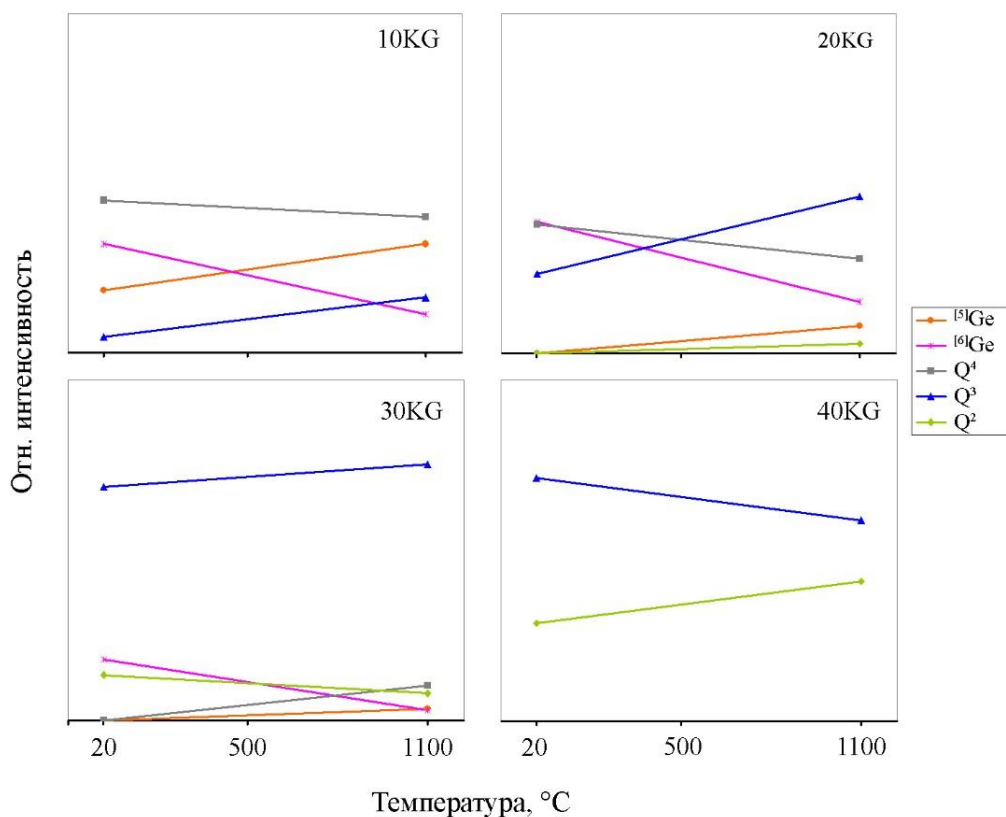
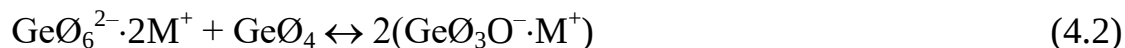


Рисунок 4.8. Распределение структурных единиц в стеклах и расплавах системы $x\text{K}_2\text{O}-(100-x)\text{GeO}_2$ в зависимости от температуры.

Отмечается рост степени полимеризации германиево-кислородной сетки за счет смещения реакции диспропорционирования:



влево при стекловании расплава составов 10KG и 20KG. Появление в спектрах стекол и расплавов с относительно высокими содержаниями оксида калия ($\text{K}_2\text{O} \geq 20$ мол. %) полос Н4 и Н5, указывающих на образование в структуре германатных тетраэдров с двумя немостиковыми атомами кислорода, и характер зависимостей их интенсивности от состава и температуры показывают (Рисунок 4.8), что преобразования структуры расплавов при их стекловании уже не могут быть описаны только реакцией (4.2). Например, из характера температурной зависимостей интенсивности полос, отвечающих за колебания немостиковых атомов кислорода, для образца с наивысшим содержанием K_2O следует, что в этом случае изменения локальной структуры могут быть описаны реакцией диспропорционирования:



равновесие которой смещается влево при охлаждении и стекловании расплава. Вероятно, что трансформация структуры расплавов с меньшим содержанием K_2O , связана как с изменением равновесия реакции (4.2), так и со смещением равновесия реакции (4.3).

4.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния света расплавов и стекол системы $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2$

На рисунке 4.9 приведены спектры комбинационного рассеяния стекол и расплавов натриево-германатной системы [81, 280]. Для получения количественных характеристик распределения структурных единиц в

системе в зависимости от состава и температуры, низко- и высокочастотная области спектров были представлены как суперпозиции линий гауссовской формы.

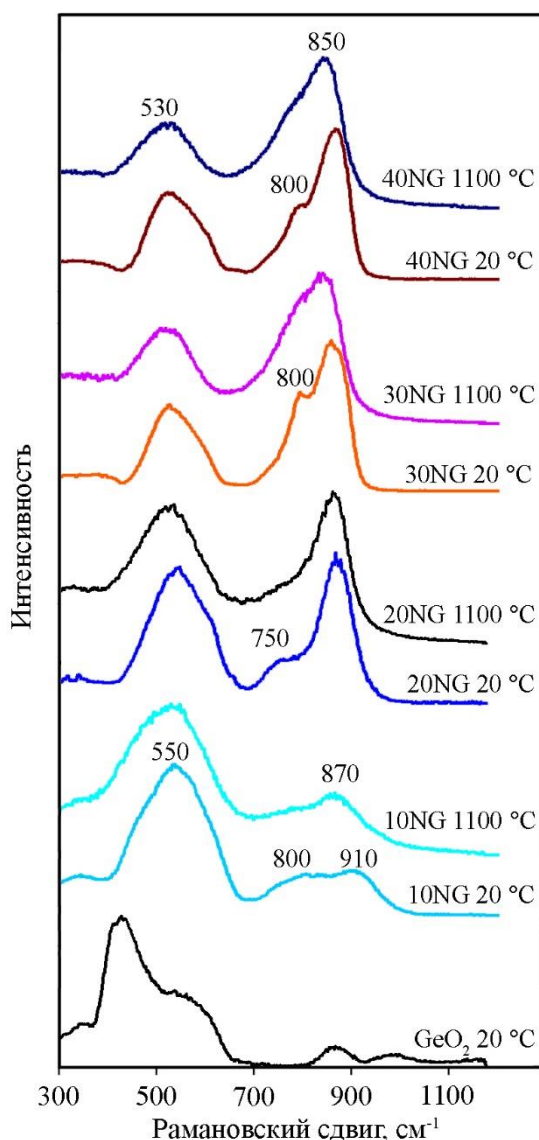


Рисунок 4.9. Сравнение спектров КР стекла GeO_2 , стекол и расплавов системы $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2$.

При сопоставлении рисунка 4.9 с рисунком 4.1 очевидно, что спектры комбинационного рассеяния натриево-германатных стекол и расплавов очень похожи на спектры соответствующих составов калиево-германатной системы. На рисунках 4.10 и 4.11 приведены результаты моделирования на линии гауссовской формы общих контуров низко- и высокочастотной областей стекол, содержащих от 10 до 40 мол. % оксида натрия. Проведя разложение спектров на составляющие линии, можно сделать вывод, что две

системы действительно похожи, однако, существует одно значительное отличие.

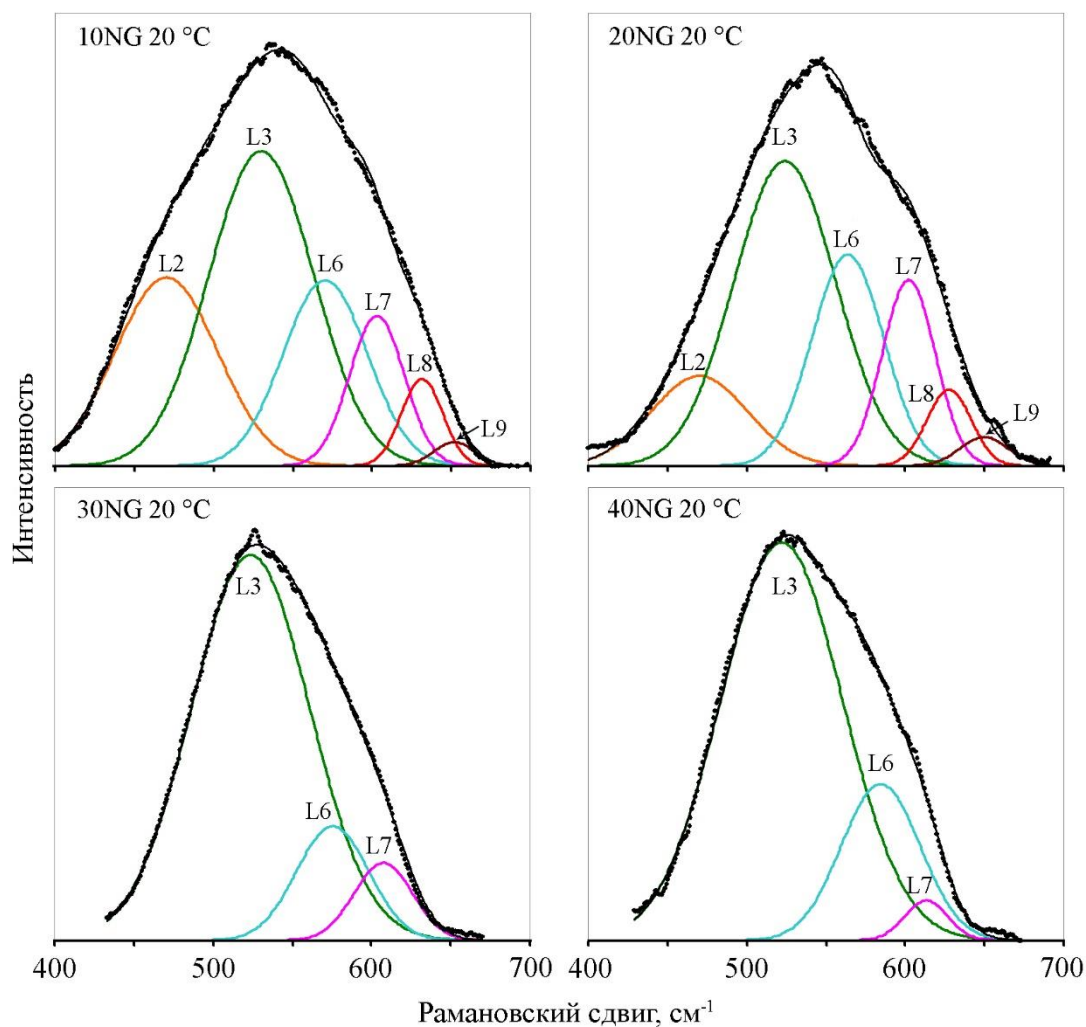


Рисунок 4.10. Разложение низкочастотной части КР спектров стекол составов: $10\text{Na}_2\text{O}-90\text{GeO}_2$ (10NG), $20\text{Na}_2\text{O}-80\text{GeO}_2$ (20NG), $30\text{Na}_2\text{O}-70\text{GeO}_2$ (30NG), $40\text{Na}_2\text{O}-60\text{GeO}_2$ (40NG).

В низкочастотной области спектров стекол, содержащих 20 и 30 мол. % K_2O (рисунок 4.3), полосы L7 – L9, характерные для колебаний шести-координированных атомов германия более выражены, чем в натриево-германатной системе (рисунок 4.10).

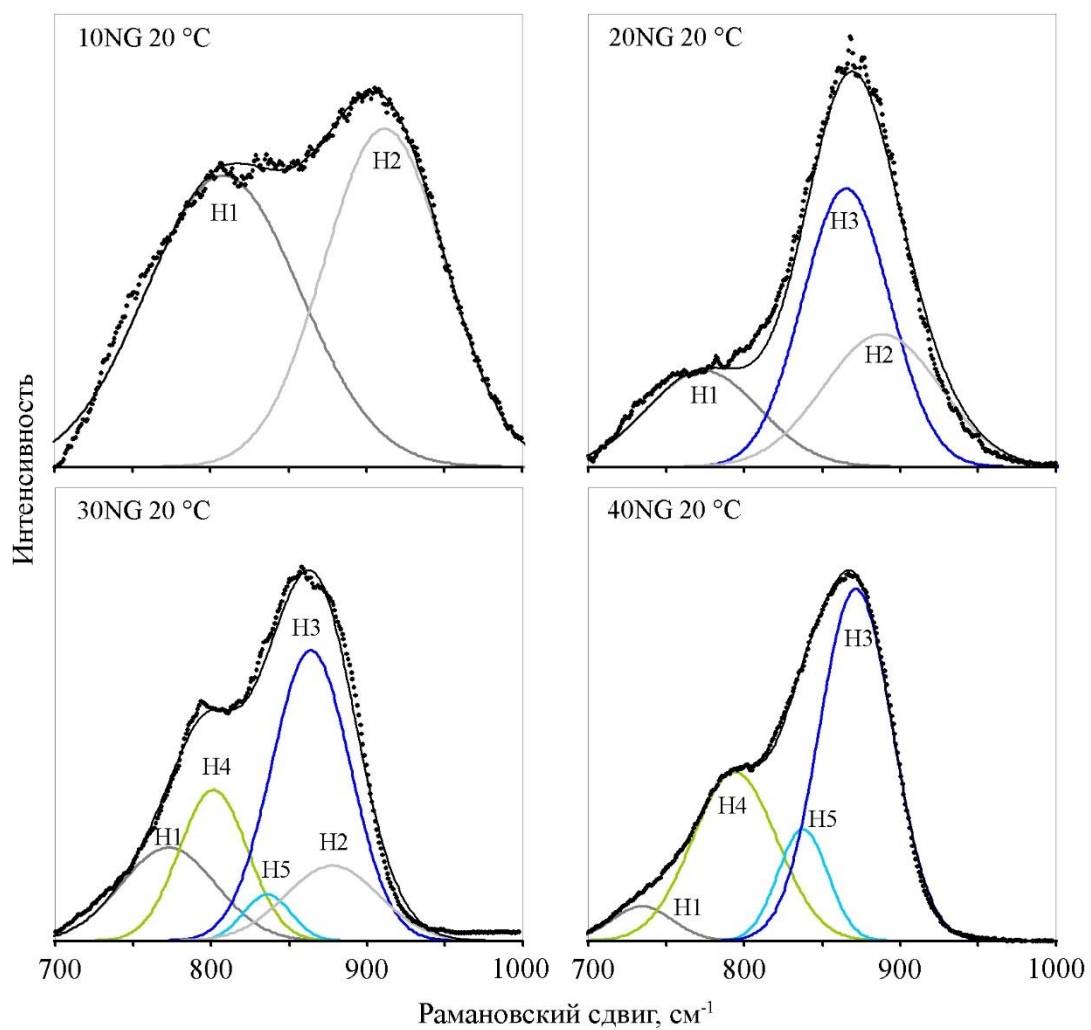


Рисунок 4.11. Разложение высокочастотной части КР спектров стекол составов: $10\text{Na}_2\text{O}-90\text{GeO}_2$ (10NG), $20\text{Na}_2\text{O}-80\text{GeO}_2$ (20NG), $30\text{Na}_2\text{O}-70\text{GeO}_2$ (30NG), $40\text{Na}_2\text{O}-60\text{GeO}_2$ (40NG).

Таблица 4.5.

Характеристика и интерпретация низкочастотных полос КР спектров стекол системы $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{GeO}_2$.

Линия		Содержание Na_2O , мол. %				Интерпретация
		10	20	30	40	
L2	Центр, см^{-1}	470	470	—	—	Колебания ^{51}Ge
	Площадь	35,4	14,1	—	—	
L3	Центр, см^{-1}	530	524	524	522	Симметричные валентные колебания мостиков $^{41}\text{Ge-O-}^{41}\text{Ge}$ в трехчленных кольцах, состоящих из тетраэдров $[\text{GeO}_4]$
	Площадь	61,4	50,6	47,4	51,7	
L6	Центр, см^{-1}	570	564	575	584	Симметричные валентные колебания циклов C_2 , состоящих из тетраэдров $[\text{GeO}_4]$
	Площадь	29,1	24,7	8,7	13,3	
L7	Центр, см^{-1}	603	602	607	613	Колебания структурных единиц, состоящих из связанных между собой тетраэдров $[\text{GeO}_4]$ и октаэдров $[\text{GeO}_6]$
	Площадь	15,3	16,1	4,8	1,9	
L8	Центр, см^{-1}	631	628	—	—	Колебания ^{61}Ge
	Площадь	6,7	5,5	—	—	
L9	Центр, см^{-1}	652	650	—	—	Колебания ^{61}Ge
	Площадь	1,8	2,3	—	—	

Таблица 4.6.

Характеристика и интерпретация высокочастотных полос КР спектров стекол системы $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{GeO}_2$.

Линия		Содержание Na_2O , мол. %				Интерпретация
		10	20	30	40	
H1	Центр, см^{-1}	808	774	773	734	ТО расщепление антисимметричных валентных колебаний связей $^{41}\text{Ge-O-}^{41}\text{Ge}$ в пределах сетки стекла
	Площадь	27,8	19,9	19,0	4,6	
H2	Центр, см^{-1}	912	888	878	—	ЛО расщепление антисимметричных валентных колебаний связей $^{41}\text{Ge-O-}^{41}\text{Ge}$ в пределах сетки стекла
	Площадь	25,7	28,6	15,1	—	
H3	Центр, см^{-1}	—	865	864	872	Валентные колебания немостиковых атомов кислорода в Q^3 -единицах
	Площадь	—	44,7	48,8	56,2	
H4	Центр, см^{-1}	—	—	801	794	Валентные колебания немостиковых атомов кислорода в Q^2 -единицах
	Площадь	—	—	22,1	31,1	
H5	Центр, см^{-1}	—	—	836	838	Валентные колебания немостиковых атомов кислорода в Q^{32} -единицах
	Площадь	—	—	4,7	12,2	

Обратная ситуация наблюдается при сопоставлении интенсивностей полосы L2, наличие которой говорит о колебаниях $^{[5]}\text{Ge}$. В таблицах 4.5 и 4.6 представлены характеристики линий и их интерпретация.

На рисунках 4.12 и 4.13 показаны результаты разложения на составляющие линии участки спектров КР расплавов натриево-германатной системы, а в таблицах 4.7 и 4.8 – характеристики и интерпретация полос.

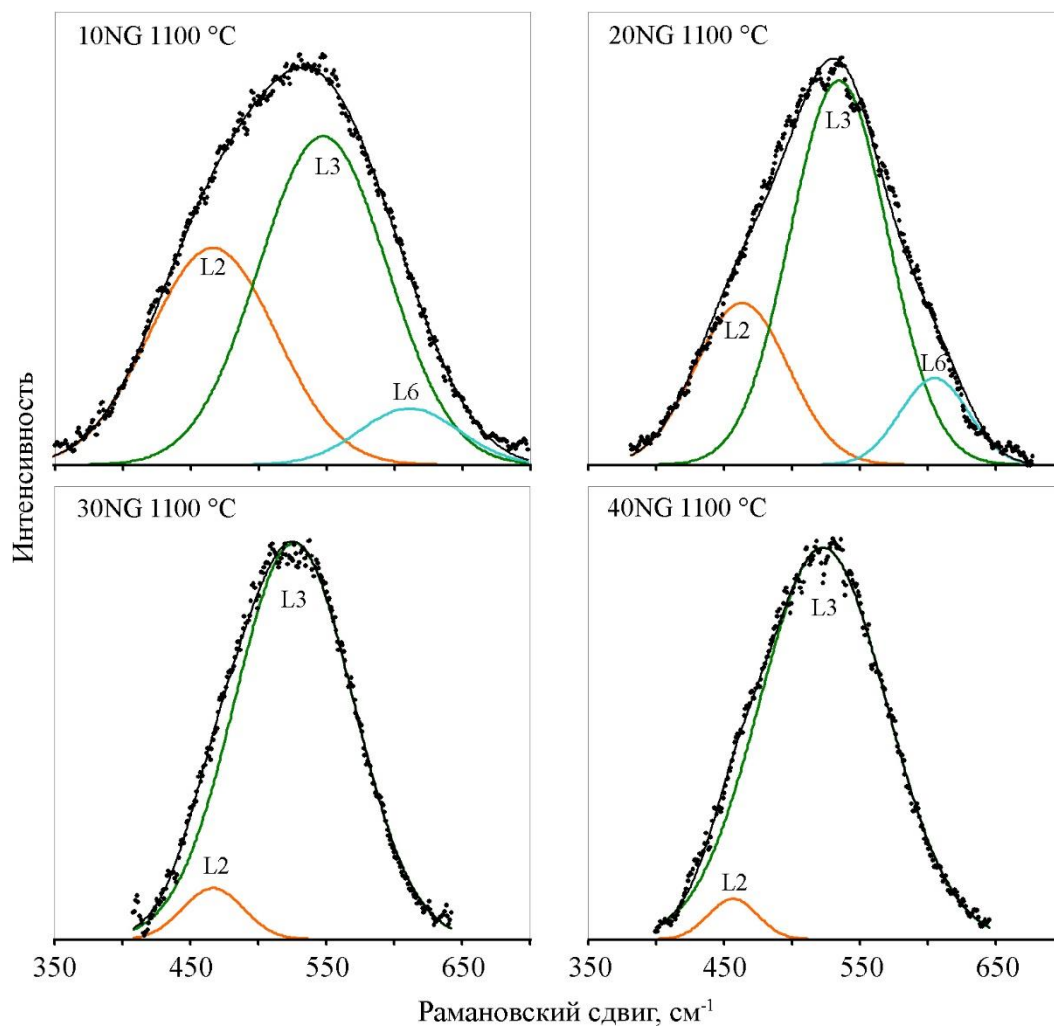


Рисунок 4.12. Разложение низкочастотной части КР спектров расплавов составов: 10Na₂O-90GeO₂ (10NG), 20Na₂O-80GeO₂ (20NG), 30Na₂O-70GeO₂ (30NG), 40Na₂O-60GeO₂ (40NG).

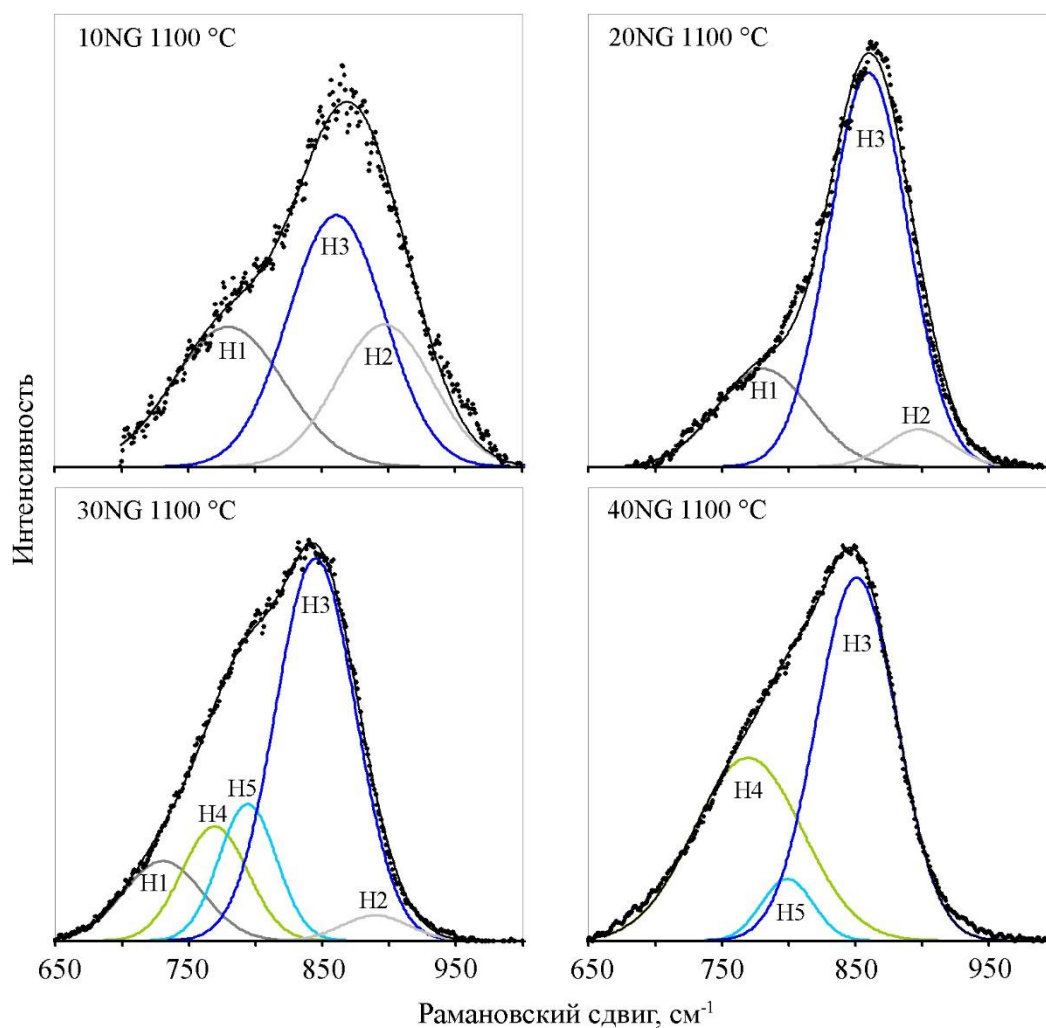


Рисунок 4.13. Разложение высокочастотной части КР спектров расплавов составов: 10Na₂O-90GeO₂ (10NG), 20Na₂O-80GeO₂ (20NG), 30Na₂O-70GeO₂ (30NG), 40Na₂O-60GeO₂ (40NG).

Таблица 4.7.

Характеристика и интерпретация низкочастотных полос КР спектров расплавов системы xNa₂O-(100-x)GeO₂.

Линия		Содержание Na ₂ O, мол. %				Интерпретация
		10	20	30	40	
L2	Центр, см ⁻¹	466	463	467	457	Колебания ^[5] Ge
	Площадь	61,1	25,4	3,3	1,9	
L3	Центр, см ⁻¹	547	534	526	523	Симметричные валентные колебания мостиков ^[4] Ge-O- ^[4] Ge в трехчленных кольцах, состоящих из тетраэдров [GeO ₄]
	Площадь	93,7	63,4	48,3	46,9	
L6	Центр, см ⁻¹	611	605	—	—	Симметричные валентные колебания циклов C ₂ , состоящих из тетраэдров [GeO ₄]
	Площадь	12,5	10,1	—	—	

Таблица 4.8.

Характеристика и интерпретация высокочастотных полос КР спектров расплавов системы $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{GeO}_2$.

Линия		Содержание Na_2O , мол. %				Интерпретация
		10	20	30	40	
Н1	Центр, см^{-1}	780	781	731	–	ТО расщепление антисимметричных валентных колебаний связей $^{[4]}\text{Ge-O-}^{[4]}\text{Ge}$ в пределах сетки стекла
	Площадь	13,0	20,3	14,9	–	
Н2	Центр, см^{-1}	897	898	890	–	ЛО расщепление антисимметричных валентных колебаний связей $^{[4]}\text{Ge-O-}^{[4]}\text{Ge}$ в пределах сетки стекла
	Площадь	11,6	5,6	4,0	–	
Н3	Центр, см^{-1}	861	860	845	851	Валентные колебания немостиковых атомов кислорода в Q^3 -единицах
	Площадь	20,6	68,9	71,8	70,9	
Н4	Центр, см^{-1}	–	–	769	769	Валентные колебания немостиковых атомов кислорода в Q^2 -единицах
	Площадь	–	–	17,8	48,1	
Н5	Центр, см^{-1}	–	–	794	799	Валентные колебания немостиковых атомов кислорода в Q^{32} -единицах
	Площадь	–	–	18,5	7,8	

Можно отметить, что в спектрах расплавов системы $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2$ не наблюдается полос, характерных для колебаний $^{[6]}\text{Ge}$, однако полоса L2 легко выделяется в расплавах всех четырех составов 10 NG – 40NG, что говорит о наличии пятикоординированных атомов германия. В разложениях высокочастотных областей спектров натриево- и калиево-германатных расплавов нет принципиальных отличий, кроме различного соотношения полос, что говорит о подобию структуры сетки за исключением различного соотношения различных типов высококоординированных атомов германия $^{[5]}\text{Ge}$ и $^{[6]}\text{Ge}$.

Зависимость структуры расплава от температуры исследована методом спектроскопии КР системы $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ с содержанием оксида натрия 30 мол. % при температурах 1100, 1000, 900 и 25 °С. При разложении спектров на отдельные линии гауссовской формы применена модель, использованная для стекла этого состава, однако из полученных характеристик линий (таблица 4.9) очевидно, что в системе происходит не только их смещение в низкочастотную область с ростом температуры, но и перераспределение. Из рисунка 4.14 можно отметить, что основные изменения в структуре происходят при температуре ниже 1000 °С, тогда как в расплаве выше 1000

°C разложения контуров практически идентичны. Распределения структурных единиц при стекловании расплава состава 30NG представлено на рисунке 4.15, из которого видно, что основные изменения, происходящие в нем, можно описать сдвигом равновесия реакции (4.3) влево.

Таблица 4.9.

Характеристика и интерпретация полос КР спектров стекол и расплавов состава 30Na₂O-70GeO₂.

Линия		Температура, °C				Интерпретация
		20	900	1000	1100	
L2	Центр, см ⁻¹	–	465	467	467	Колебания ^{[5]Ge}
	Площадь	–	1,9	2,3	3,3	
L3	Центр, см ⁻¹	524	523	523	526	Симметричные валентные колебания мостиков ^{[4]Ge-O-[4]Ge} в трехчленных кольцах, состоящих из тетраэдров [GeO ₄]
	Площадь	47,4	53,5	43,9	48,3	
L6	Центр, см ⁻¹	575	–	–	–	Симметричные валентные колебания циклов C ₂ , состоящих из тетраэдров [GeO ₄]
	Площадь	8,7	–	–	–	
L7	Центр, см ⁻¹	607	603	–	–	Колебания структурных единиц, состоящих из связанных между собой тетраэдров [GeO ₄] и октаэдров [GeO ₆]
	Площадь	4,8	1,7	–	–	
H1	Центр, см ⁻¹	773	733	728	731	ТО расщепление антисимметричных валентных колебаний связей ^{[4]Ge-O-[4]Ge} в пределах сетки стекла
	Площадь	19,0	9,2	12,5	14,9	
H2	Центр, см ⁻¹	878	880	880	890	ЛО расщепление антисимметричных валентных колебаний связей ^{[4]Ge-O-[4]Ge} в пределах сетки стекла
	Площадь	15,1	11,7	6,0	4,0	
H3	Центр, см ⁻¹	864	854	845	845	Валентные колебания немостиковых атомов кислорода в Q ³ -единицах
	Площадь	48,8	62,1	69,7	71,8	
H4	Центр, см ⁻¹	801	772	769	769	Валентные колебания немостиковых атомов кислорода в Q ² -единицах
	Площадь	22,1	17,2	20,2	17,8	
H5	Центр, см ⁻¹	836	804	794	794	Валентные колебания немостиковых атомов кислорода в Q ³² -единицах
	Площадь	4,7	17,0	17,3	18,5	

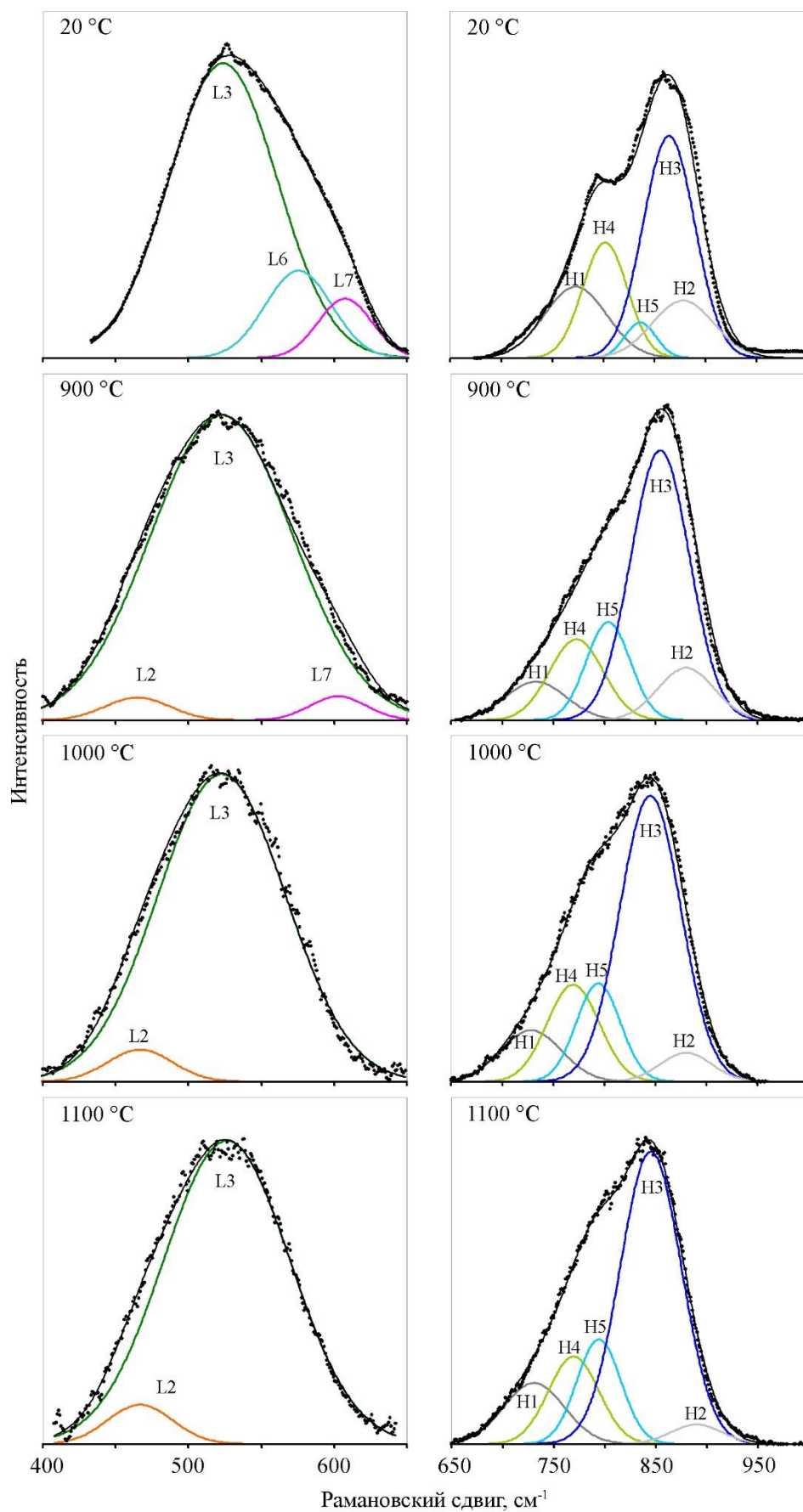


Рисунок 4.14. Разложение КР спектров стекол и расплавов состава 30Na₂O-70GeO₂ полученных при различной температуре.

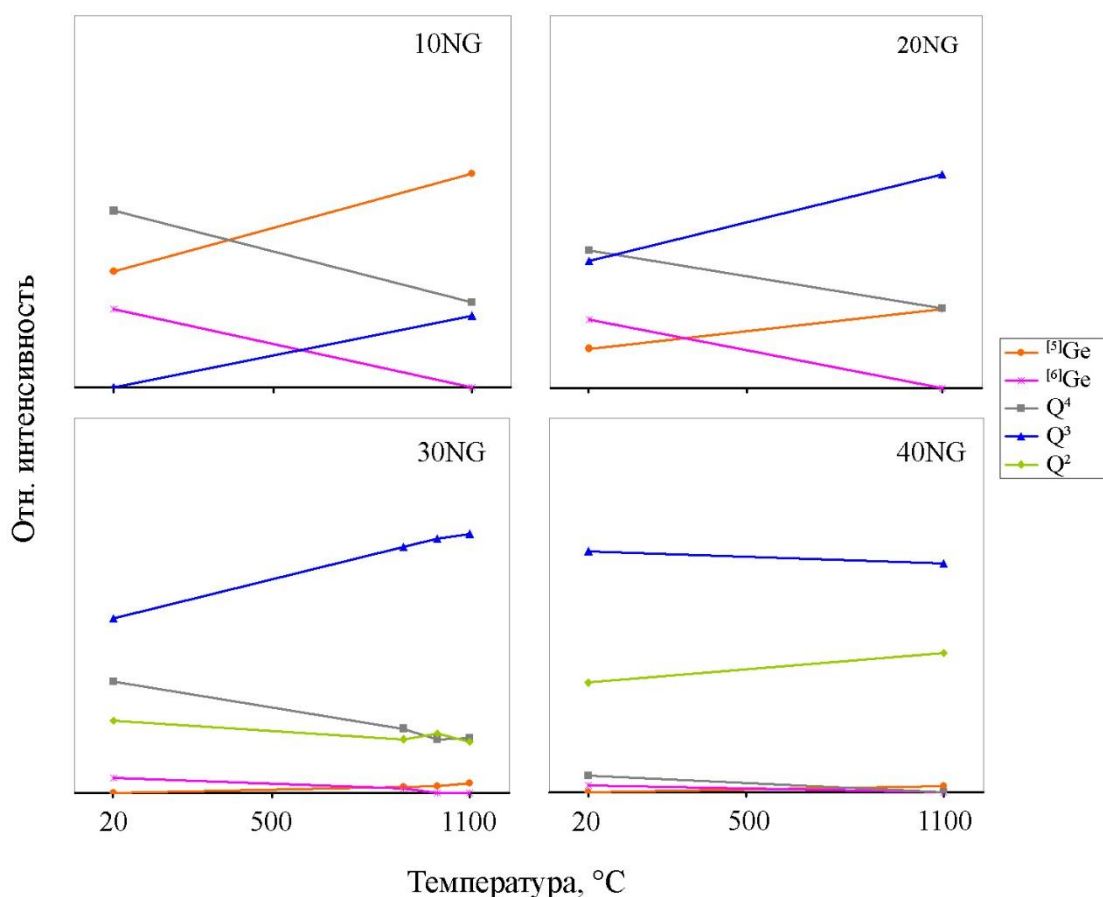


Рисунок 4.15. Распределение структурных единиц в стеклах и расплавах системы $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{GeO}_2$ в зависимости от температуры.

На рисунке 4.16 показаны зависимости распределения структурных единиц в зависимости от состава отдельно для стекол и расплавов. Очевидно, что исследуемые стекла и расплавы с ростом содержания катиона-модификатора ведут себя подобно калиево-германатной системе. При увеличении содержания оксида натрия в стекле до 20 мол. % перераспределение происходит между высококоординированными атомами германия, тогда как дальнейшее увеличение содержания катиона-модификатора способствует появлению немостиковых атомов кислорода и, соответственно, разрыву германиево-кислородной сетки. В расплавах же не наблюдается ярко выраженных перегибов в области около 20 мол. % оксида натрия. Можно заметить, что увеличение содержания катионов натрия в составе германатного расплава приводит к резкому сокращению количества $[^5\text{Ge}]$ с одновременным увеличением содержания Q^3 , а потом Q^2 -единиц.

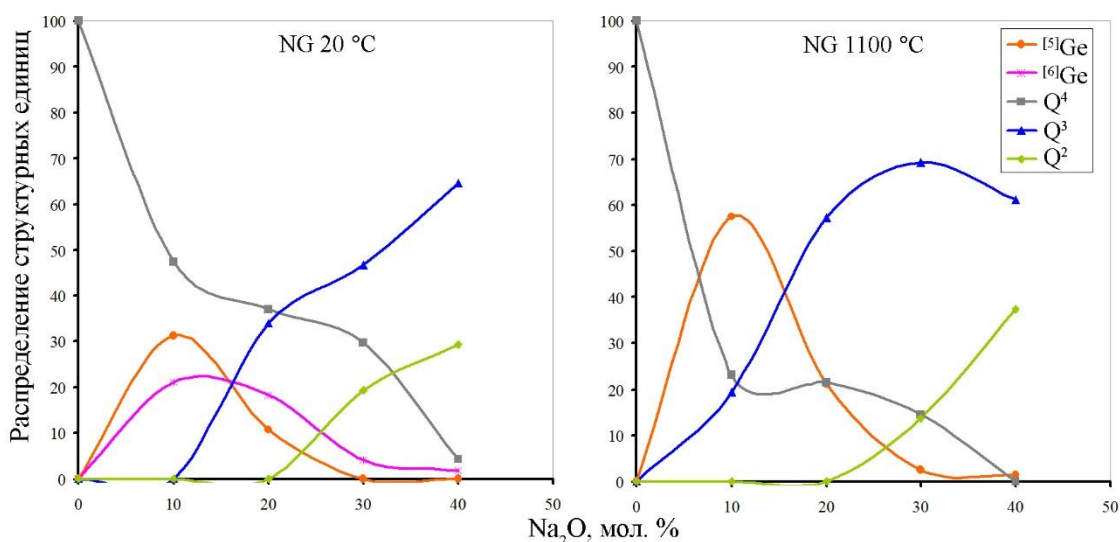


Рисунок 4.16. Распределение структурных единиц в стеклах и расплавах системы $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{GeO}_2$ в зависимости от состава.

4.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния света расплавов и стекол системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$

На рисунке 4.17 приведены спектры комбинационного рассеяния стекол и расплавов литиево-германатной системы, зарегистрированные ранее [81]. Расплавы составов 30LG и 40LG не стекловались, поэтому распределение структурных единиц от состава для стекол было получено для составов до 20 мол. % Li_2O включительно. Проведено разложение низко- и высокочастотных областей спектров стекол и расплавов на суперпозицию линий гауссовской формы (рисунки 4.18-4.21).

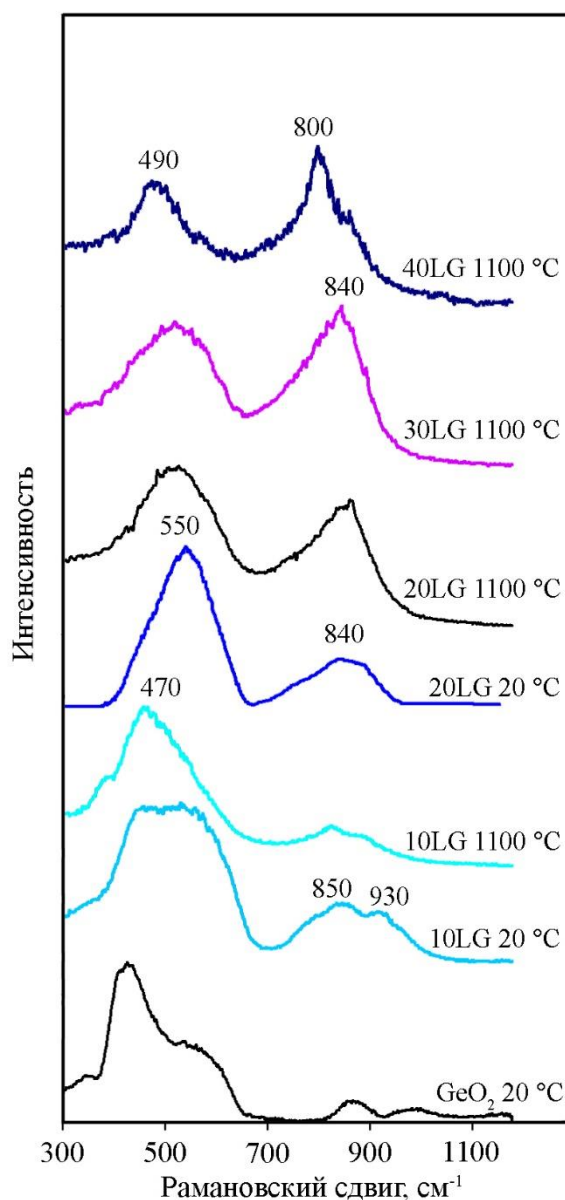


Рисунок 4.17. Сравнение спектров КР стекла GeO_2 , стекол и расплавов системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$.

Основное отличие спектров КР литиево-германатных стекол от спектров остальных щелочно-германатных систем наблюдается для составов, содержащих 10 и 20 мол. % Li_2O (рисунок 4.17). В области спектров от 300 до 700 cm^{-1} , где находятся полосы, характерные для высококоординированных атомов германия, наблюдаются интенсивные плечи со стороны низких частот [123]. При моделировании контуров спектров стекол 10LG и 20LG в этой области легко выделяется полоса L2, относительная интенсивность которой становится больше в спектрах расплавов этих составов (рисунок 4.20). Разложение высокочастотных

областей спектров было проведено с учетом второй координационной сферы атомов германия, для чего были введены полосы, отвечающие за колебания структурных единиц Q^{43} , Q^{23} и Q^{34} . Результаты разложения спектров КР на линии, характеристики полос и интерпретация приведены в таблицах 4.10-4.13. Очевидно, что высокочастотная область спектров КР литиево-германатной системы представлена суперпозицией самого большого набора полос Н0-Н7. Это связано с тем, что в спектре стекла, содержащего 10 мол. % оксида лития, наблюдаются линии Н0 и Н6, которые не были выделены в калиевой и натриевой системах. Аналогично, при моделировании высокочастотного контура спектра расплава состава 40LG очевидна потребность введения новой полосы Н7, необходимость в которой для германатных стекол, содержащих натрий и калий, также отсутствует. Вероятно, это вызвано особенностями перестроек структуры германиевокислородной сетки, происходящих при внедрении в нее лития – катиона-модификатора с самым малым радиусом.

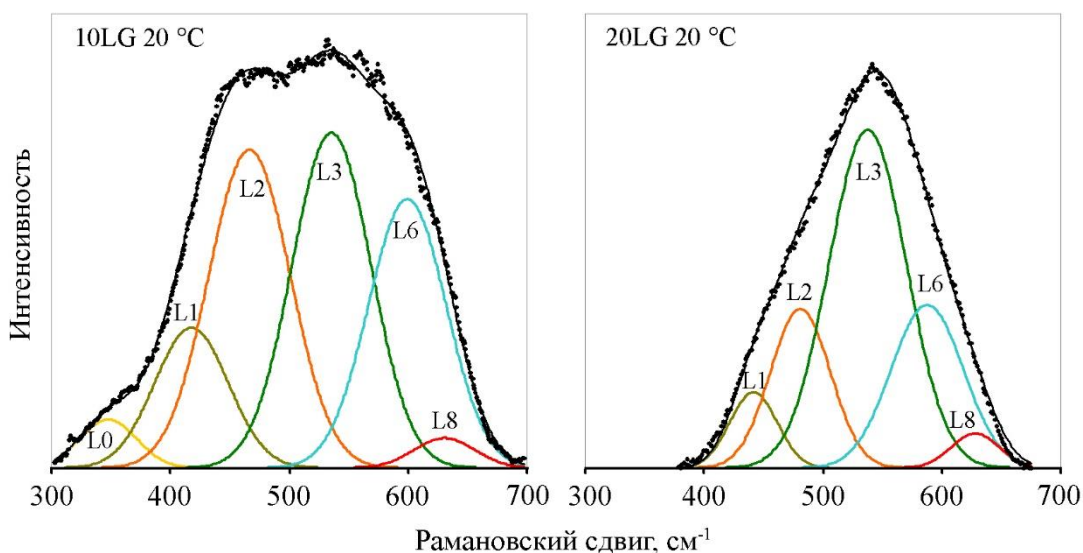


Рисунок 4.18. Разложение низкочастотной части КР спектров стекол 10LG и 20LG.

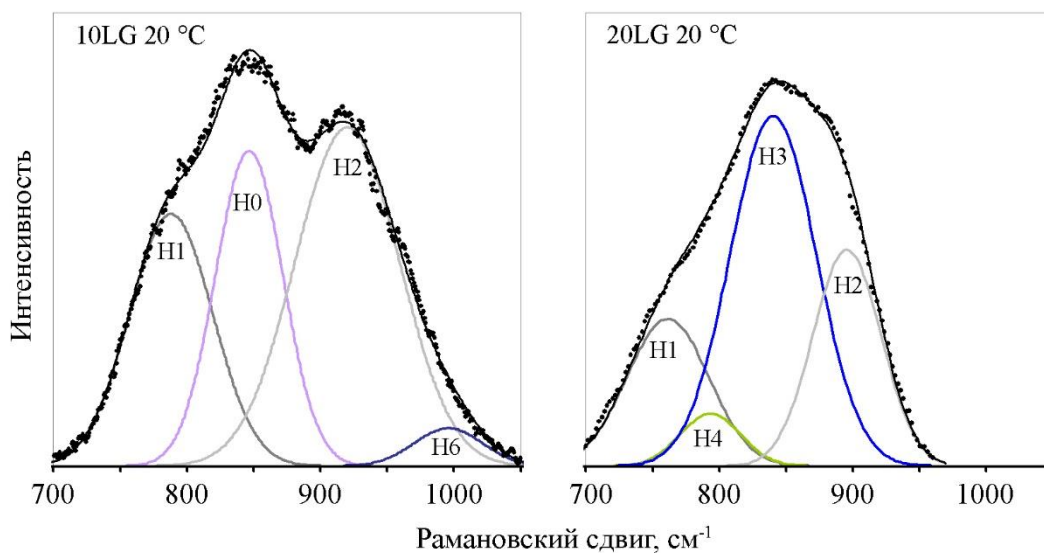


Рисунок 4.19. Разложение высокочастотной части КР спектров стекол 10LG и 20LG.

Таблица 4.10.

Характеристика и интерпретация низкочастотных полос КР спектров стекол системы $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)\text{GeO}_2$.

Линия		Содержание Li_2O , мол. %		Интерпретация
		10	20	
L0	Центр, см^{-1}	348	—	Ассиметричные колебания связей Ge-O-Ge
	Площадь	6,7	—	
L1	Центр, см^{-1}	418	442	Симметричные валентные колебания мостиков $^{[4]}\text{Ge-O-}^{[4]}\text{Ge}$ в четырехчленных кольцах, состоящих из тетраэдров $[\text{GeO}_4]$
	Площадь	25,9	9,4	
L2	Центр, см^{-1}	466	481	Колебания $^{[5]}\text{Ge}$
	Площадь	64,6	24,9	
L3	Центр, см^{-1}	535	538	Симметричные валентные колебания мостиков $^{[4]}\text{Ge-O-}^{[4]}\text{Ge}$ в трехчленных кольцах, состоящих из тетраэдров $[\text{GeO}_4]$
	Площадь	66,0	68,5	
L6	Центр, см^{-1}	599	588	Симметричные валентные колебания циклов C_2 , состоящих из тетраэдров $[\text{GeO}_4]$
	Площадь	52,1	30,8	
L8	Центр, см^{-1}	630	628	Колебания $^{[6]}\text{Ge}$
	Площадь	4,6	4,3	

Таблица 4.11.

Характеристика и интерпретация высокочастотных полос КР спектров стекол системы $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)\text{GeO}_2$.

Линия		Содержание Li_2O , мол. %		Интерпретация
		10	20	
H0	Центр, см^{-1}	847	–	Валентные колебания Q^{43} -единиц
	Площадь	18,4	–	
H1	Центр, см^{-1}	788	761	ТО расщепление антисимметричных валентных колебаний связей $^{[4]}\text{Ge-O-}^{[4]}\text{Ge}$ в пределах сетки стекла
	Площадь	18,1	8,0	
H2	Центр, см^{-1}	920	895	ЛО расщепление антисимметричных валентных колебаний связей $^{[4]}\text{Ge-O-}^{[4]}\text{Ge}$ в пределах сетки стекла
	Площадь	30,5	9,8	
H3	Центр, см^{-1}	–	840	Валентные колебания немостиковых атомов кислорода в Q^3 -единицах
	Площадь	–	20,0	
H4	Центр, см^{-1}	–	793	Валентные колебания немостиковых атомов кислорода в Q^2 -единицах
	Площадь	–	2,1	
H6	Центр, см^{-1}	996	–	Валентные колебания немостиковых атомов кислорода в Q^{34} -единицах
	Площадь	2,3	–	

Таблица 4.12.

Характеристика и интерпретация низкочастотных полос КР спектров расплавов системы $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)\text{GeO}_2$.

Линия		Содержание Li_2O , мол. %				Интерпретация
		10	20	30	40	
L0	Центр, см^{-1}	383	–	–	–	Деформационные колебания решетки
	Площадь	14,5	–	–	–	
L1	Центр, см^{-1}	439	416	428	–	Симметричные валентные колебания мостиков $^{[4]}\text{Ge-O-}^{[4]}\text{Ge}$ в четырехчленных кольцах, состоящих из тетраэдров $[\text{GeO}_4]$
	Площадь	29,4	14,0	13,8	–	
L2	Центр, см^{-1}	470	484	471	–	Колебания $^{[5]}\text{Ge}$
	Площадь	41,5	46,2	22,1	–	
L3	Центр, см^{-1}	521	536	532	486	Симметричные валентные колебания мостиков $^{[4]}\text{Ge-O-}^{[4]}\text{Ge}$ в трехчленных кольцах, состоящих из тетраэдров $[\text{GeO}_4]$
	Площадь	44,0	75,9	52,1	45,9	
L6	Центр, см^{-1}	581	590	591	–	Симметричные валентные колебания циклов C_2 , состоящих из тетраэдров $[\text{GeO}_4]$
	Площадь	21,1	23,8	15,2	–	

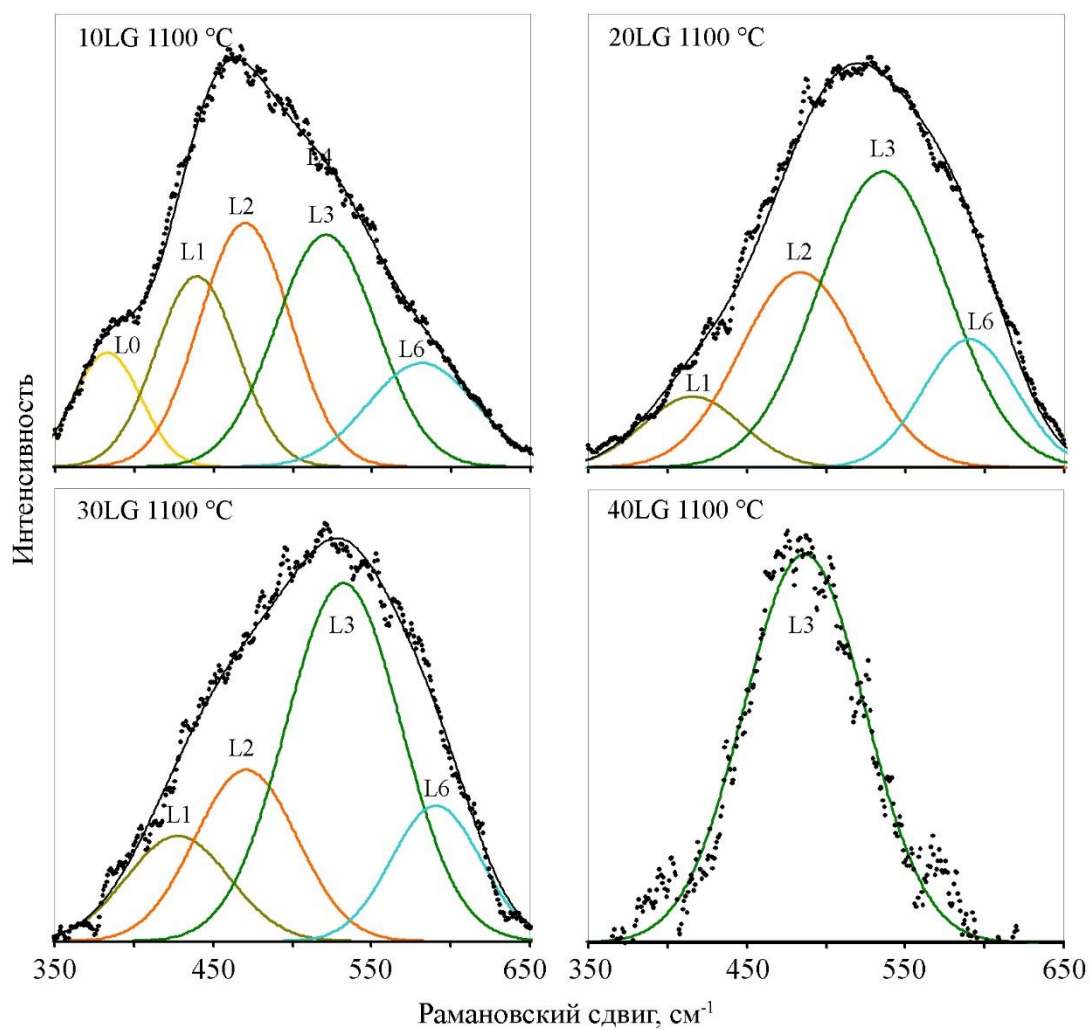


Рисунок 4.20. Разложение низкочастотной части КР спектров расплавов 10LG, 20LG, 30LG и 40LG.

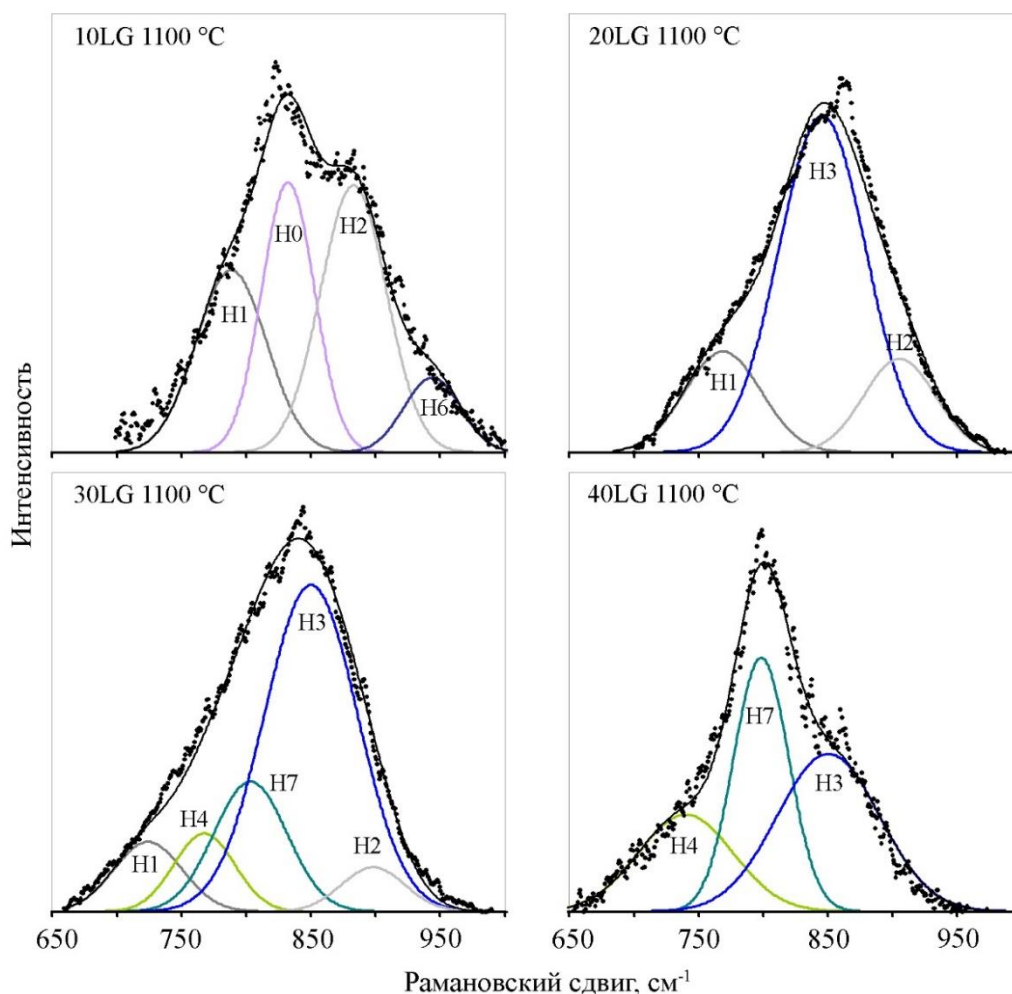


Рисунок 4.21. Разложение высокочастотной части КР спектров расплавов 10LG, 20LG, 30LG и 40LG.

По данным [92, 104] полоса около 840 см^{-1} , может быть следствием появлением малого количества немостиковых атомов кислорода. Исходя из этого, наблюдаемая в спектрах 10LG, может быть отнесена к колебаниям атомов кислорода в структурных единицах типа Q^4 , соседними атомами которых являются Q^3 – единицы. В таком случае можно предположить, что полоса H6 в области около 1000 см^{-1} относится к колебаниям тех Q^3 – единиц, которые связаны с тетраэдрами Q^{43} , и обозначаются они, в соответствии с правилом учета второй координационной сферы атомов германия – Q^{34} . Поскольку при добавлении в полностью полимеризованную германиевокислородную сетку одной молекулы оксида лития образуется два тетраэдра типа Q^{34} , каждый из которых связан с тремя Q^{43} , то становится понятной большая интенсивность полосы H0 по сравнению с

интенсивностью полосы Н6. Интересно, что появление этих двух полос, неспецифичных для исследуемых в данной работе спектров КР натриево- и калиевогерманатных систем, сопровождается высоким содержанием атомов германия в пятой координации, что скорее всего также оказало влияние на уникальность спектра состава 10LG.

Таблица 4.13.

Характеристика и интерпретация высокочастотных полос КР спектров расплавов системы $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)\text{GeO}_2$.

Линия		Содержание Li_2O , мол. %				Интерпретация
		10	20	30	40	
Н0	Центр, см^{-1}	832	—	—	—	Валентные колебания Q^{43} -единиц
	Площадь	7,6	—	—	—	
Н1	Центр, см^{-1}	788	769	724	—	ТО расщепление антисимметричных валентных колебаний связей $^{[4]}\text{Ge-O-}^{[4]}\text{Ge}$
	Площадь	6,9	19,5	11,4	—	
Н2	Центр, см^{-1}	883	905	898	—	ЛО расщепление антисимметричных валентных колебаний связей $^{[4]}\text{Ge-O-}^{[4]}\text{Ge}$
	Площадь	9,4	17,0	6,8	—	
Н3	Центр, см^{-1}	—	846	850	850	Валентные колебания немостиковых атомов кислорода в Q^3 -единицах
	Площадь	—	73,6	72,8	40,1	
Н4	Центр, см^{-1}	—	—	768	740	Валентные колебания немостиковых атомов кислорода в Q^2 -единицах
	Площадь	—	—	11,4	22,7	
Н6	Центр, см^{-1}	944	—	—	—	Валентные колебания немостиковых атомов кислорода в Q^{34} -единицах
	Площадь	2,3	—	—	—	
Н7	Центр, см^{-1}	—	—	803	798	Валентные колебания немостиковых атомов кислорода в Q^{23} -единицах
	Площадь	—	—	22,7	34,7	

Таким образом, предложенный подход позволил смоделировать оба контура спектров литиево-германатных стекол и расплавов — низко- и высокочастотный — и получить относительные интенсивности полос (Рисунок 4.22). Если под деполимеризацией непрерывной германиево-кислородной сетки понимать ее разрыв с образованием Q^3 -единиц, то из результатов спектроскопии КР следует, что степень полимеризации расплава, содержащего литий в качестве катиона-модификатора, наименьшая из всех щелочно-германатных систем. Так, появление классических тетраэдров Q^3 в литиевых расплавах наблюдается в составе 20LG, тогда как для калиевогерманатных систем структурные единицы Q^3 присутствуют уже при содержании 10 мол. % K_2O (см рисунок 4.7).

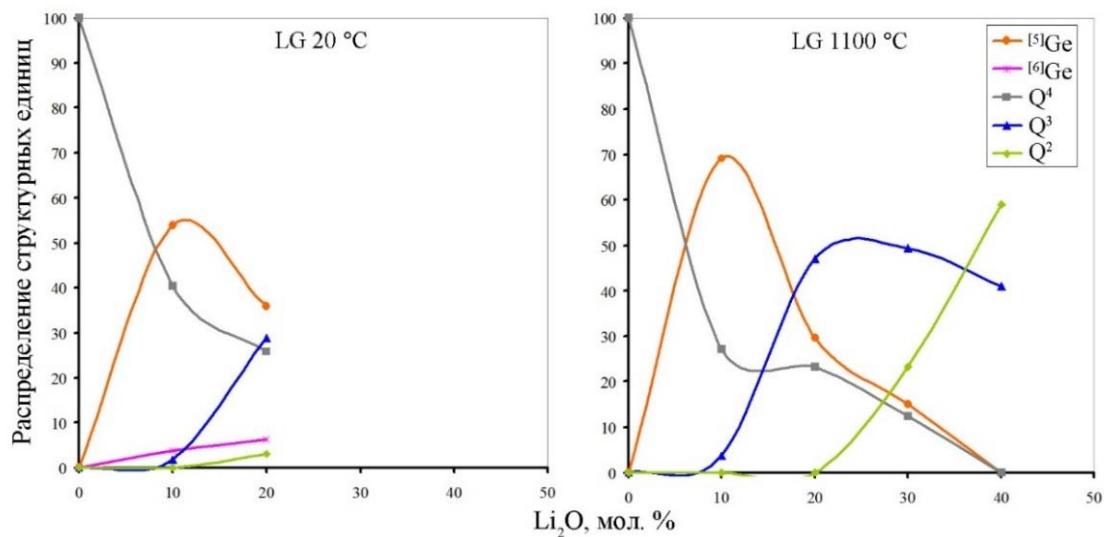


Рисунок 4.22. Распределение структурных единиц в стеклах и расплавах системы $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)\text{GeO}_2$ в зависимости от состава.

На рисунке 4.23 показано, как меняются относительные интенсивности полос в спектрах КР литиево-германатных расплавах с изменением температуры. Очевидно, что стеклование приводит к уменьшению количества пятикоординированных атомов германия и росту количества полимеризованных тетраэдров Q^4 в образце состава 10LG, тогда как при стекловании расплава состава 20LG происходит перераспределение между высококоординированными атомами германия.

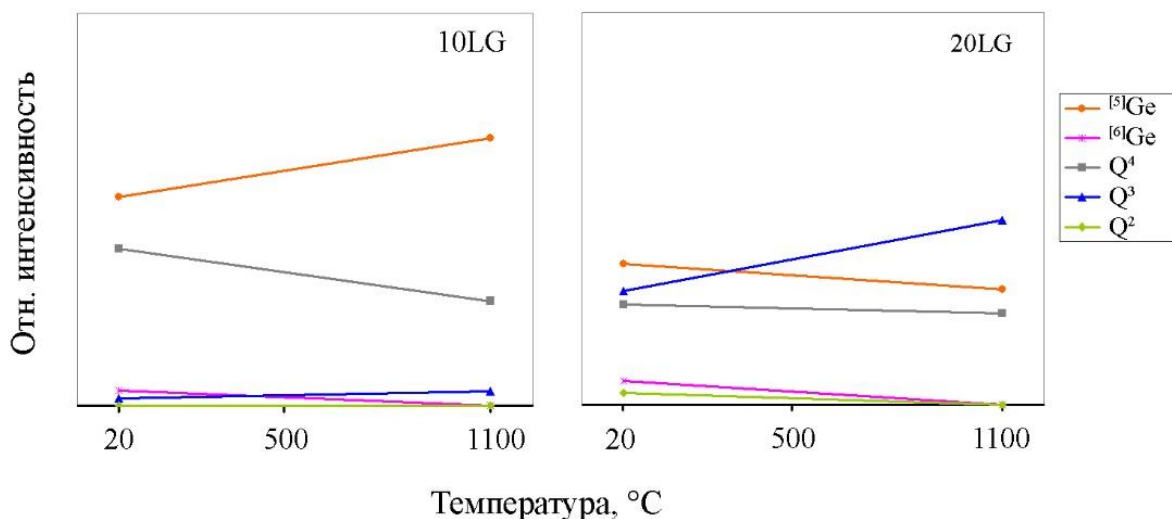


Рисунок 4.23. Распределение структурных единиц в расплавах системы $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)\text{GeO}_2$ при $x = 10$ и 20 мол. % в зависимости от температуры.

Полученная интерпретация всех характеристических полос, соответствующих колебаниям структурных единиц и связей Ge-O-Ge, наблюдаемых в спектрах комбинационного рассеяния щелочно-германатных стекол и расплавов, представлена в таблицах 4.1 – 4.13. Исследование ряда многокомпонентных систем на основе этих данных [269-271, 281-283], показывает значимость такого системного подхода для определения сложной структуры и физико-химических свойств германийсодержащих некристаллических материалов.

4.4. Спектроскопия комбинационного рассеяния света стекол $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$

Трехкомпонентные стекла составов $x\text{K}_2\text{O} \cdot (20-x)\text{Li}_2\text{O} \cdot 80\text{GeO}_2$, где $x = 5, 10, 15$ мол. % (5K15LG, 10K10LG, 15K5LG, соответственно) и $x\text{K}_2\text{O} \cdot (30-x)\text{Li}_2\text{O} \cdot 70\text{GeO}_2$, где $x = 5, 10, 20$ мол. % (5K25LG, 10K20LG, 20K10LG, соответственно) были исследованы методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Зарегистрированные спектры стекол состава 5K15LG, 10K10LG, 15K5LG представлены на рисунке 4.24. Здесь же проведено их сопоставление с ранее полученными спектрами КР бинарных щелочно-германатных стекол, содержащих катионы-модификаторы в том же количестве, 20KG и 20LG.

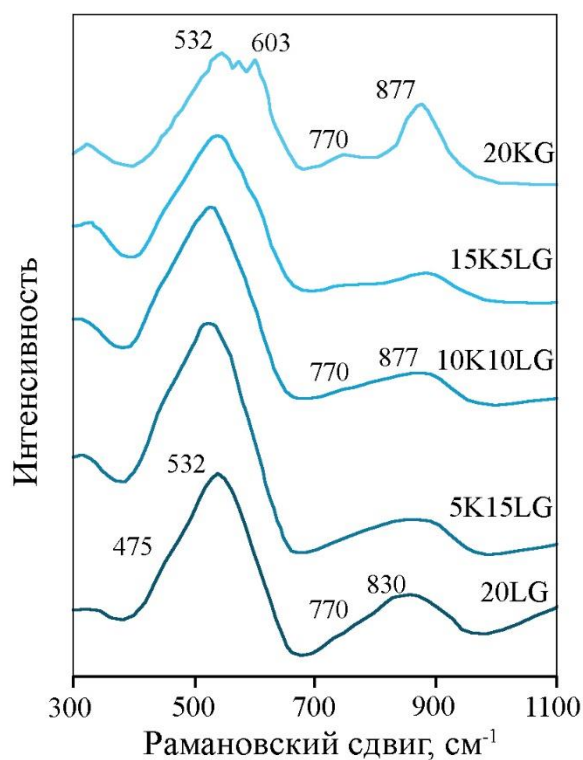


Рисунок 4.24. Спектры КР стекол составов 20KG, 15K5LG, 10K10LG, 5K15LG и 20LG [281].

Для интерпретации спектров использовался подход, примененный при разложении спектров бинарных стекол и расплавов. Результаты разложения спектров КР двух- и трехкомпонентных германатных стекол, содержащих 20 мол. % оксида щелочного металла, приведены на рисунке 4.25. Полученные данные объединены с результатами разложения спектров КР стеклообразного GeO_2 , стекол 20KG и 20LG для удобства сопоставления и представлены в таблице 4.14.

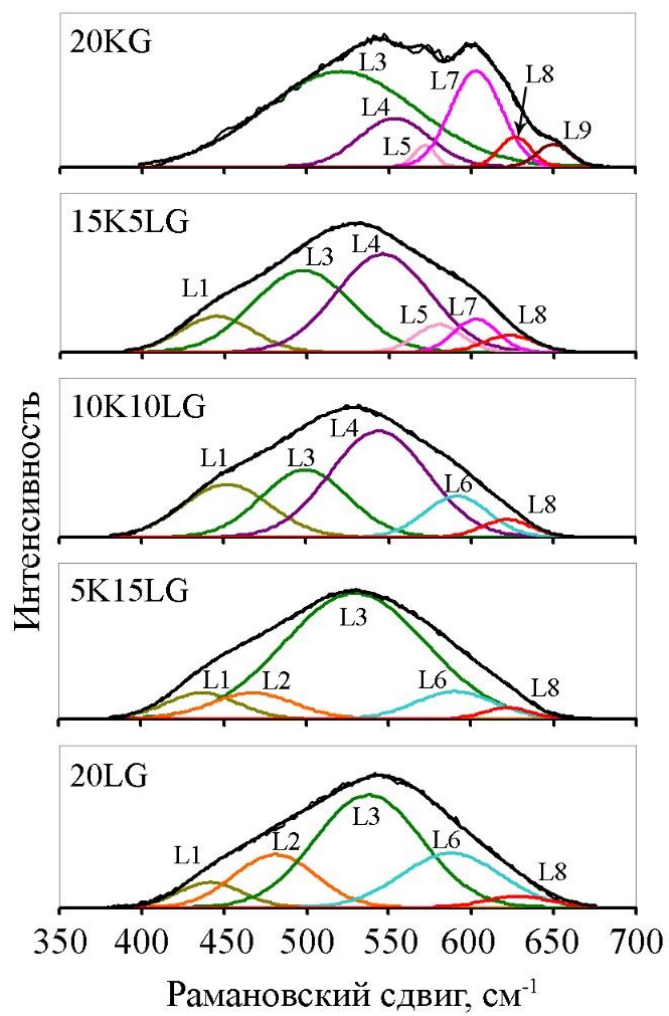


Рисунок 4.25. Разложение спектров КР стекол составов 20KG, 15K5LG, 10K10LG, 5K15LG и 20LG.

Таблица 4.14.

Интерпретация полос среднечастотной области спектров КР щелочно-германатной системы 20 мол. % M_2O .

Линия	Состав стекла и положение линии (cm^{-1})						Интерпретация
	GeO ₂ *	20LG*	5K15LG	10K10LG	15K5LG	20KG*	
–	345	–	–	–	–	–	Деформационные колебания, включающие главным образом движение атомов германия
–	411	–	–	–	–	–	Симметричные валентные колебания мостиков $^{[4]}Ge-O-^{[4]}Ge$ в шестичленных кольцах, состоящих из шести тетраэдров $[GeO_4]$
L1	445	442	436	451	445	–	Симметричные валентные колебания мостиков $^{[4]}Ge-O-^{[4]}Ge$ в четырехчленных кольцах, состоящих из тетраэдров $[GeO_4]$
L2	–	481	467	–	–	–	Колебания $^{[5]}Ge$
L3	488 545	538	529	499	497	520	Симметричные валентные колебания мостиков $^{[4]}Ge-O-^{[4]}Ge$ в трехчленных кольцах, состоящих из тетраэдров $[GeO_4]$
–	599	–	–	–	–	–	Напряжение колец за счет деформационных колебаний мостиков Ge-O-Ge
L4	–	–	–	540	546	553	Симметричные валентные колебания связей $^{[4]}Ge-O-^{[4]}Ge$
L5	–	–	–	–	580	572	Колебания $^{[4]}Ge-O-^{[6]}Ge$
L6	–	588	590	590	–	–	Симметричные валентные колебания циклов C_2 , состоящих из тетраэдров $[GeO_4]$
L7	–	–	–	–	602	603	Колебания структурных единиц, состоящих из связанных между собой тетраэдров $[GeO_4]$ и октаэдров $[GeO_6]$
L8	–	628	621	624	623	627	Колебания $^{[6]}Ge$
L9	–	–	–	–	–	650	

* по данным работы [81].

В низкочастотной области спектра КР стеклообразного GeO_2 наблюдается сложная несимметричная полоса, максимум которой находится в области 420 см^{-1} . Разложение этого диапазона спектра можно представить в виде суперпозиции 6 линий гауссовской формы, положения которых приведены в таблице 4.14 по данным [81]. Разложение среднечастотного контура спектра КР стеклообразного GeO_2 позволяет выделить отдельные линии ($345, 411, 445, 488, 545, 599 \text{ см}^{-1}$), связанные с колебаниями различного типа кольцевых группировок, состоящих из тетраэдров $[\text{GeO}_4]$, соединенных между собой мостиковым атомом кислорода. При введении щелочных металлов в структуру стеклообразного оксида германия образуются новые связи между атомами германия в сетке стекла и атомами кислорода и щелочного металла, что приводит к изменению координационного числа атома Ge от 4 до 6. Так, из рисунка 4.25 видно, что структура стекла 20LG представлена преимущественно трехчленными кольцами, состоящими из германиево-кислородных тетраэдров GeO_4 (полоса 532 см^{-1}) [87, 104], а полоса около 589 см^{-1} характерна для двучленных циклов C_2 , состоящих из тетраэдров $[\text{GeO}_4]$. Кроме того, слабое плечо в области 475 см^{-1} отвечает за наличие небольшого количества ^{55}Ge [87, 104, 284]. Структура стекла 20К также представлена преимущественно трехчленными кольцами, однако полоса в среднечастотной области (около 650 см^{-1}) говорит о наличии ^{61}Ge [92]. Высокочастотная область спектров КР, как видно из рисунка 4.24, характеризуется полосами 770 см^{-1} , 830 см^{-1} и 877 см^{-1} . Первая относится к ТО/ЛО-расщеплению, тогда как две последние соответствуют колебаниям немостиковых атомов кислорода в германиевокислородных тетраэдрах Q^n . Полоса около 830 см^{-1} характерна для колебания структурных единиц с тремя мостиковыми атомами кислорода, связанных с катионами лития $Q^3 (\text{Li}^+)$, тогда как полоса около 877 см^{-1} – с катионами калия $Q^3 (\text{K}^+)$ в германатных стеклах содержащих 20 мол. % M_2O [2].

При постепенном замещении катионов лития на катионы калия в спектрах КР стекла состава тетрагерманата наблюдаются закономерные изменения (см рисунок 4.24). В спектре стекла состава 5K15LG исчезает полоса 830 см^{-1} , характерная для колебания немостиковых атомов кислорода в структурных единицах $Q^3(\text{Li}^+)$ одновременно увеличивается полоса 475 см^{-1} , указывающая на наличие в образце $^{[5]}\text{Ge}$. Судя по возникновению в спектре КР стекла 10K10LG полосы 650 см^{-1} , $^{[6]}\text{Ge}$ начинает появляться в структуре стекла при равных содержаниях лития и калия. Полоса 877 см^{-1} наблюдается только в спектре стекла 20K, что означает появление тетраэдров $Q^3(\text{K}^+)$ в бинарном калиевогерманатном стекле этого состава.

Таким образом, при замещении Li^+ на K^+ в стекле, содержащем 20 мол. % M_2O , происходит перераспределение числа атомов $^{[5]}\text{Ge}$ на фоне исчезновения немостиковых атомов кислорода, связанных с катионами лития. Дальнейшее замещение приводит к формированию $^{[6]}\text{Ge}$ с последующим появлением немостиковых атомов кислорода, координирующих катионы калия. Наблюдается в некоторой степени упорядоченное распределение катионов-модификаторов в тетрагерманатном стекле: катионы лития занимают позиции рядом с $^{[5]}\text{Ge}$, тогда как катионы калия предпочитают быть связанными с $^{[6]}\text{Ge}$. Подобное поведение катионов Li^+ и K^+ наблюдается в полищелочных силикатных стеклах и объясняется принципом полярности химической связи и представлениями о кислотно-основном взаимодействии в силикатных расплавах [218, 274].

На рисунке 4.26 приведены спектры КР германатных стекол, содержащих 30 мол. % щелочного оксида, которые по форме полос близки к КР спектрам стекол, содержащих 20 мол. % M_2O . Отличительной чертой спектров стекол составов 20K10LG и 30KG является наличие отчетливых пиков в области 602 и 654 см^{-1} , соответствующие колебаниям $^{[6]}\text{Ge}-\text{O}-^{[4]}\text{Ge}$ [92]. Для детальной интерпретации структуры стекол было проведено сопоставление спектров КР стекла и кристалла 30KG. Как видно из рисунка

4.27, широкая полоса в области $400\text{--}700\text{ см}^{-1}$ может быть представлена в виде суперпозиции 5 линий гауссовской формы. Полосы 519 см^{-1} и 545 см^{-1} связаны с симметричными колебаниями связей $^{[4]}\text{Ge-O-}^{[4]}\text{Ge}$ [285]. Полоса 570 см^{-1} , соответствующая пику 565 см^{-1} в кристаллическом образце 30KG, отвечает за колебания связей $^{[4]}\text{Ge-O-}^{[6]}\text{Ge}$ [92]. Оставшиеся две полосы 603 и 651 см^{-1} вызваны присутствием в стекле октаэдрических групп GeO_6 [87, 92]. Тот факт, что последние полосы отсутствуют в спектре КР кристалла 30KG, свидетельствует о том, что при его плавлении происходит перестройка структуры с образованием высококоординированных атомов германия.

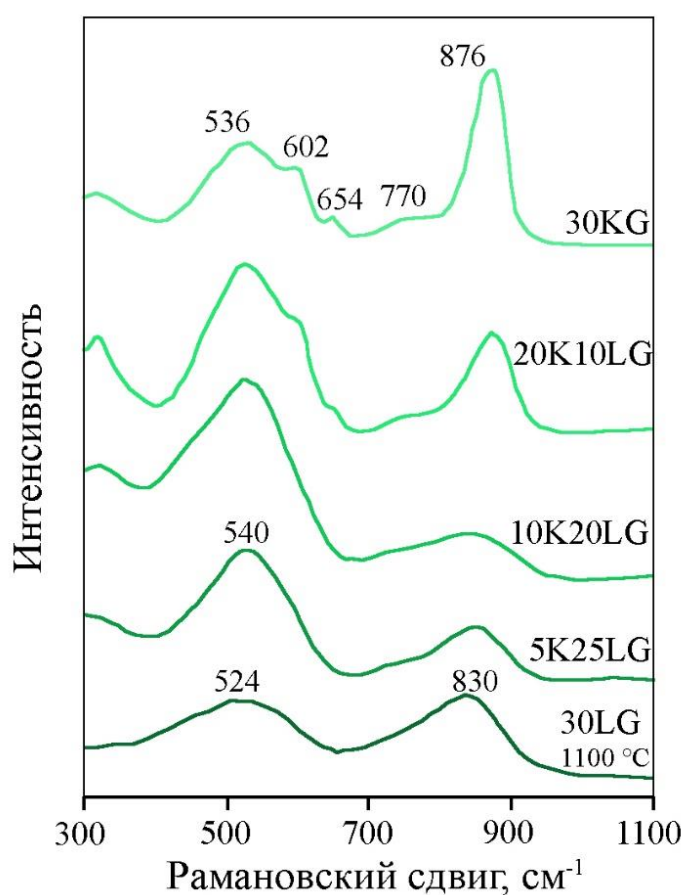


Рисунок 4.26. Спектры КР стекол составов 30KG, 20K10LG, 10K20LG, 5K25LG и расплава 30LG [281].

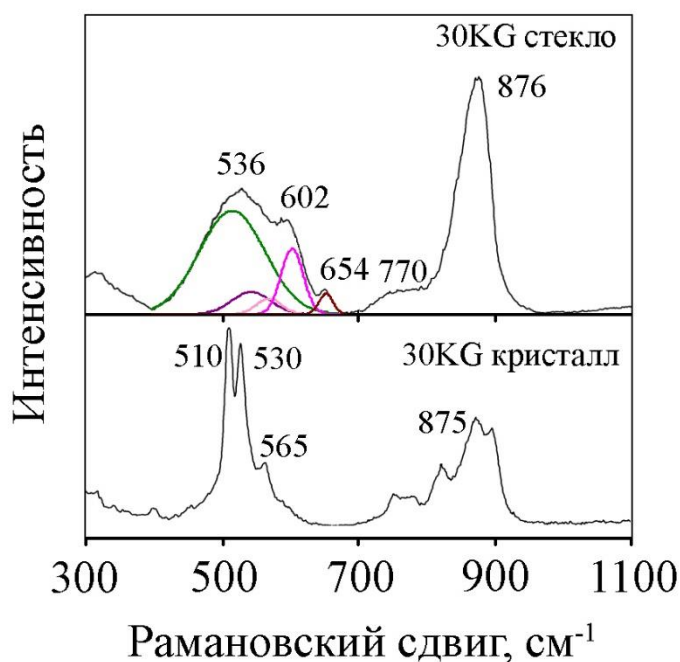


Рисунок 4.27. Сопоставление спектров КР стекла и кристалла состава 30KG.

Результаты разложения широкой полосы в области $400\text{--}700\text{ см}^{-1}$ спектров КР стекол, содержащих 30 мол. % M_2O , на отдельные линии гауссовской формы представлены на рисунке 4.28. Полученные данные объединены с результатами разложения спектров КР стекол GeO_2 , 30KG и 30LG для удобства сопоставления и представлены в таблице 4.15. В среднечастотной области спектра КР стекла 30LG наблюдаются полосы около 440 , 524 и 590 см^{-1} , отвечающие за колебания тетраэдров GeO_4 в непрерывной неупорядоченной сетке стекла [87, 104, 286, 287]. При увеличении содержания оксида калия в стекле состава 20K10LG наряду с дальнейшим увеличением интенсивности среднечастотной полосы 540 см^{-1} , отвечающей за колебания тетраэдров GeO_4 , наблюдается появление двух плеч в области 600 и 640 см^{-1} , характеризующих колебания высококоординированного атома германия [87, 92].

Таблица 4.15.

Интерпретация полос среднечастотной области спектров КР щелочно-германатной системы 30 мол. % M_2O .

Линия	Состав стекла и положение линии (cm^{-1})						Интерпретация
	GeO ₂ *	30LG*	5K25LG	10K20LG	20K10LG	30KG*	
—	345	—	—	—	—	—	Деформационные колебания, включающие главным образом движение атомов германия
—	411	—	—	—	—	—	Симметричные валентные колебания мостиков $^{[4]}Ge-O-^{[4]}Ge$ в шестичленных кольцах, состоящих из шести тетраэдров $[GeO_4]$
L1	445	428	440	430	—	—	Симметричные валентные колебания мостиков $^{[4]}Ge-O-^{[4]}Ge$ в четырехчленных кольцах, состоящих из тетраэдров $[GeO_4]$
L2	—	471	479	469	462	—	Колебания 5-координированного атома германия
L3	488 545	532	532	532	521	519	Симметричные валентные колебания мостиков $^{[4]}Ge-O-^{[4]}Ge$ в трехчленных кольцах, состоящих из тетраэдров $[GeO_4]$
—	599	—	—	—	—	—	Напряжения колец за счет деформационных колебаний мостиков $Ge-O-Ge$
L4	—	—	—	—	—	545	Симметричные валентные колебания $^{[4]}Ge-O-^{[4]}Ge$
L5	—	—	—	571	567	570	Колебания $^{[4]}Ge-O-^{[6]}Ge$
L6	—	591	577	—	—	—	Симметричные валентные колебания циклов C_2 , состоящих из тетраэдров $[GeO_4]$
L7	—	—	609	607	599	603	Колебания структурных единиц, состоящих из связанных между собой тетраэдров $[GeO_4]$ и октаэдров $[GeO_6]$
L9	—	—	—	—	641	651	Колебания $^{[6]}Ge$

* по данным работы [81].

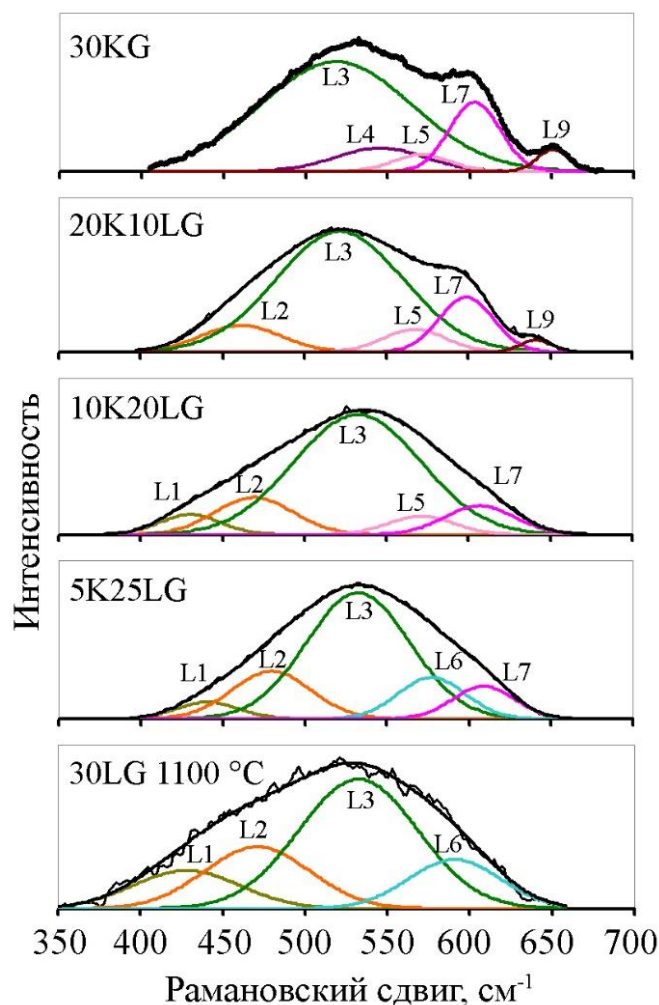


Рисунок 4.28. Разложение спектров КР стекол составов 30K, 20K10LG, 10K20LG, 5K25LG и расплава 30LG.

В высокочастотной области спектров КР стекол также происходят изменения, которые хорошо заметны на рисунке 4.26. В спектре КР стекла 30LG наблюдается одна полоса около 830 см^{-1} , характеризующая колебания немостиковых атомов кислорода $Q^3\text{ (Li}^+)$. При добавлении к литиево-германатному стеклу оксида калия одновременно с увеличением интенсивности среднечастотной полосы 524 см^{-1} уменьшается интенсивность высокочастотной полосы 830 см^{-1} . Такое изменение в спектрах КР щелочно-германатных стекол говорит об уменьшении количества немостиковых атомов кислорода и увеличении количества тетраэдров GeO_4 . Кроме того, это свидетельствует о переходе части атомов Ge из тетраэдрической координации в октаэдрическую с образованием мостиковых связей $^{[4]}\text{Ge-O-}$

$^{[6]}\text{Ge}$. Дальнейшее увеличение содержания оксида калия приводит к появлению в спектре стекла состава 20K10LG ярко выраженного пика в области 876 см^{-1} , относящегося к колебаниям тетраэдров GeO_4 с одним немостиковым атомом кислорода (K^+) в германатных стеклах состава 30 мол. % M_2O [1, 2].

При замещении Li^+ на K^+ в стекле, содержащем 30 мол. % M_2O также происходит образование атомов шестикоординированного германия и перераспределение катионов лития и калия между структурными единицами Q^3 . Причем, полоса, соответствующая колебаниям Q^3 , доминирует на спектрах КР составов 30KG и 30LG. Именно в этих составах, наблюдается максимальная компенсация катионами K^+ и Li^+ заряда немостиковых связей, образованных за счет разрыва германатно-кислородной сетки. Таким образом, можно сделать вывод, что в изученных полищелочных германатных системах разрыв связей Ge-O-Ge возможен только после образования достаточного количества высококоординированных атомов германия.

Выводы

Интерпретация спектров комбинационного рассеяния стекол и расплавов щелочно-германатных систем, учитывающая вторую координационную сферу атомов германия, позволила идентифицировать структурные единицы и численно определить их распределение в зависимости от состава и температуры. Установлено, что при малых содержаниях M_2O ($\text{M} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) в стеклах внедрение щелочного катиона происходит за счет образования высококоординированных атомов германия согласно схеме $^{[4]}\text{Ge} \rightarrow ^{[5]}\text{Ge} \rightarrow ^{[6]}\text{Ge}$. При этом показано, что максимальные количества высококоординированных атомов германия $^{[5]}\text{Ge}$ и $^{[6]}\text{Ge}$ наблюдаются в составах 10LG и 20KG, соответственно. Дальнейший рост содержания катионов-модификаторов в системе приводит к уменьшению количества октаэдров GeO_6 , разрыву связи Ge-O-Ge и формированию немостиковых атомов кислорода. Обнаружено, что внедрение щелочного

катиона в германиево-кислородную сетку за счет разрыва связи Ge-O-Ge происходит при различных содержаниях M_2O в зависимости от типа катиона-модификатора. 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.

Определены условия образования высококоординированных атомов $^{[5]}\text{Ge}$ и $^{[6]}\text{Ge}$ в изученных полищелочных германатных системах. При замещении катионов лития катионами калия в стеклах, содержащих 20 и 30 мол. % M_2O , первоначально происходит переход атомов германия $^{[5]}\text{Ge} \rightarrow ^{[6]}\text{Ge}$, после чего возможен разрыв связей Ge-O-Ge с образованием немостиковых атомов кислорода. Кроме того, было обнаружено упорядоченное 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 положения рядом с $^{[5]}\text{Ge}$, тогда как катионы калия предпочитают окружение $^{[6]}\text{Ge}$.

ГЛАВА 5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЩЕЛОЧНО-СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ

Исследование стекол и расплавов с помощью двух подходов – спектроскопии комбинационного рассеяния света и физико-химического моделирования хорошо зарекомендовало себя при изучении силикатных систем [115, 120, 283, 288], однако, расчеты методом стехиометрических реакций не позволяют получить полноценные данные в связи с неполнотой доступных баз термодинамических данных и ограниченностью самого применяемого метода. Известно, что в силикатных расплавах существуют неупорядоченные полимеризованные анионы, из которых формируются структурные единицы стекол и кристаллических силикатов (тетраэдры Q^n). Реакции диспропорционирования, характеризующие равновесия в щелочно-силикатных расплавах во всем диапазоне составов, можно записать в терминах Q^n – единиц в виде уравнений:



Исходя из предположения, что расплавы – идеальные ассоциированные растворы и используя квазикристаллическое приближение, термодинамические характеристики силикатов могут быть использованы для описания структуры расплавов через распределение Q^n -единиц [251, 283, 288]. Данный подход укладывается в рамки модели Анфилогова-Бобылева [218] и позволяет оперировать с термодинамическими величинами составляющих расплава без каких-либо предположений о размерах и форме силикатных анионов. Для определения термодинамических характеристик

структурных единиц в качестве исходных параметров в этом случае используют термодинамические данные по стехиометрическим силикатам. Так, например, термодинамические характеристики кварца, ди-, мета-, пиро- и ортосиликатов соответствуют характеристикам структурных единиц силикатной системы Q^4 , Q^3 , Q^2 , Q^1 , Q^0 (кремнекислородных тетраэдров Q^n в общем виде, где n – число мостиковых атомов кислорода). В соответствии с фазовой диаграммой силикатов, стехиометрические соединения, которые мы учитывали в модели, имеют следующий вид: SiO_2 , $0,5M_2Si_2O_5$, M_2SiO_3 , $0,5M_6Si_2O_7$ и M_4SiO_4 , где $M = Li, Na, K$. Для физико-химического моделирования силикатных расплавов в данной работе использована согласованная база данных силикатов лития, натрия и калия, основанная на критическом выборе имеющихся экспериментальных т/д величин и оценке неизвестных [240, 247, 251, 252]. Используемая в работе методика позволяет получить уравнения теплоемкости соединения в жидкой фазе ниже температуры плавления компонентов системы, что является необходимым условием при подготовке термодинамических свойств соединений к физико-химическому моделированию процессов в системе стекло – расплав. Эта система представления термодинамических свойств индивидуальных веществ основана на принципах построения системы JANAF, которые подробно описаны и обсуждаются в работах [247, 289].

Для моделирования структуры силикатных расплавов методом минимизации свободной энергии, реализованным в программном комплексе «Селектор-С», было рассмотрено влияние химического состава (соотношения SiO_2/M_2O) и температуры на компонентный состав расплава. Химический состав менялся от чистого кремнезема до ортосиликата (67 мол. % M_2O), температурный диапазон задавался от 25 до 1500 °С. Список потенциально возможных веществ состоял из 20 компонентов, включая газ, расплав и твердые фазы [252]. Для примера, на рисунке 5.1 показаны все компоненты, которые учитывались в системе расплава состава $33K_2O-67SiO_2$ (далее 33KS).

No	Ph.	Formula	N	V	H	G	S	a	b	c	d	e	f	g	h	i	dH	Tmin	Tmax
1	1	K2O	1	0	-45785.9	-43778.8	73.2185	19.8748	0	-4.55924	0	5.63	0	0	0	0	0	298.15	6000
2	2	O	1	0	59553.1	55393.6	38.467	393.075	5.67202	-34.2162	-0.269454	22.5056	0.0065356	-470.126	44.3052	-41.3924	0	298.15	9000
3	3	O2	1	0	0	0	49.0325	-1008.28	-12.9672	114.199	0.682554	-79.1935	-0.0225238	1299.12	-131.625	106.996	0	298.15	9000
4	4	SiO2	1	0	-76977.5	-77308.7	54.6389	-235.995	-3.04866	32.7845	0.157794	-20.0716	-0.0050080	341.256	-38.1777	26.0682	0	298.15	6000

No	NoPh	Phase	Ne	Item	Formula	N	V	H	G	S	a	b	c	d	e	f	g	h	i	dH	Tmin	Tmax
5	2	K(cr)	1	-	K	2	0.0259076	0	0	15.34	1.34	19.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	3	Si(cr)	1	-	Si	2	0.0068879	0	0	4.51	5.7	1.02	-1.06	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7	4	K2O(cr)	1	-	K2O	4	0	-86448.4	-76761.7	22.9446	12.2029	16.7882	0	0	0	0	0	0	0	0	167.304	956.023
8	5	SiO2(cr)	1	-	SiO2	4	0	-217663	-204658	9.90918	934.853	2790.34	562.53	-1756.4	-238.052	579.482	7171.15	-917.937	-567.374	97.9924	540.153	0
9	6	cristobalite	1	-	SiO2	2	0.0146985	-216994	-204124	10.364	7.97	14.12	-1.29	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	7	quartz	1	-	SiO2	2	0.0129538	-217671	-204666	9.909	80.82	-56.47	5.36	29.65	0	0	-107.08	0	0	0	0	0
11	8	K2Si2O5(cr)	1	-	K2Si2O5	4	0	-594931	-559891	44.9668	45.7911	8.74402	-8.88289	0	0	0	0	0	0	0	286.807	382.409
12	9	K2SiO3(cr)	1	-	K2SiO3	2	0	-375546	-353513	35.0619	27.7118	12.43	-3.06381	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13	10	K4SiO4(cr)	1	-	K4SiO4	2	0	-531708	-500647	60.2189	44.0227	17.9474	-3.43666	0	0	0	0	0	0	0	0	0
14	11	K6Si2O7(cr)	1	-	K6Si2O7	2	0	-907254	-854160	95.2808	76.4448	25.9077	-9.50287	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	12	melt	6	-	K2O	4	0	-78871.9	-71610.9	31.0808	12.2029	16.7882	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
16					K2SiO3	2	0	-339949	-338542	104.245	13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17					K3SiO3.5	2	0	-448687	-423066	50.7475	34.1735	16.8677	-2.18951	0	0	0	0	0	0	0	0	0
18					K4SiO4	2	0	-526369	-496171	63.1111	44.0227	17.9474	-3.43666	0	0	0	0	0	0	0	0	0
19					KSiO2.5	2	0	-299887	-286291	35.6438	32	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20					SiO2	2	0	-198705	-193538	36.1996	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Рисунок 5.1. Скриншот списка зависимых компонентов в модели расплава 33KS.

Результаты моделирования представлены данными, достаточными для полной характеристики системы при выбранных параметрах. На рисунке 5.2 показан пример расчета состава и свойств калиево-силикатного расплава в зависимости от температуры.

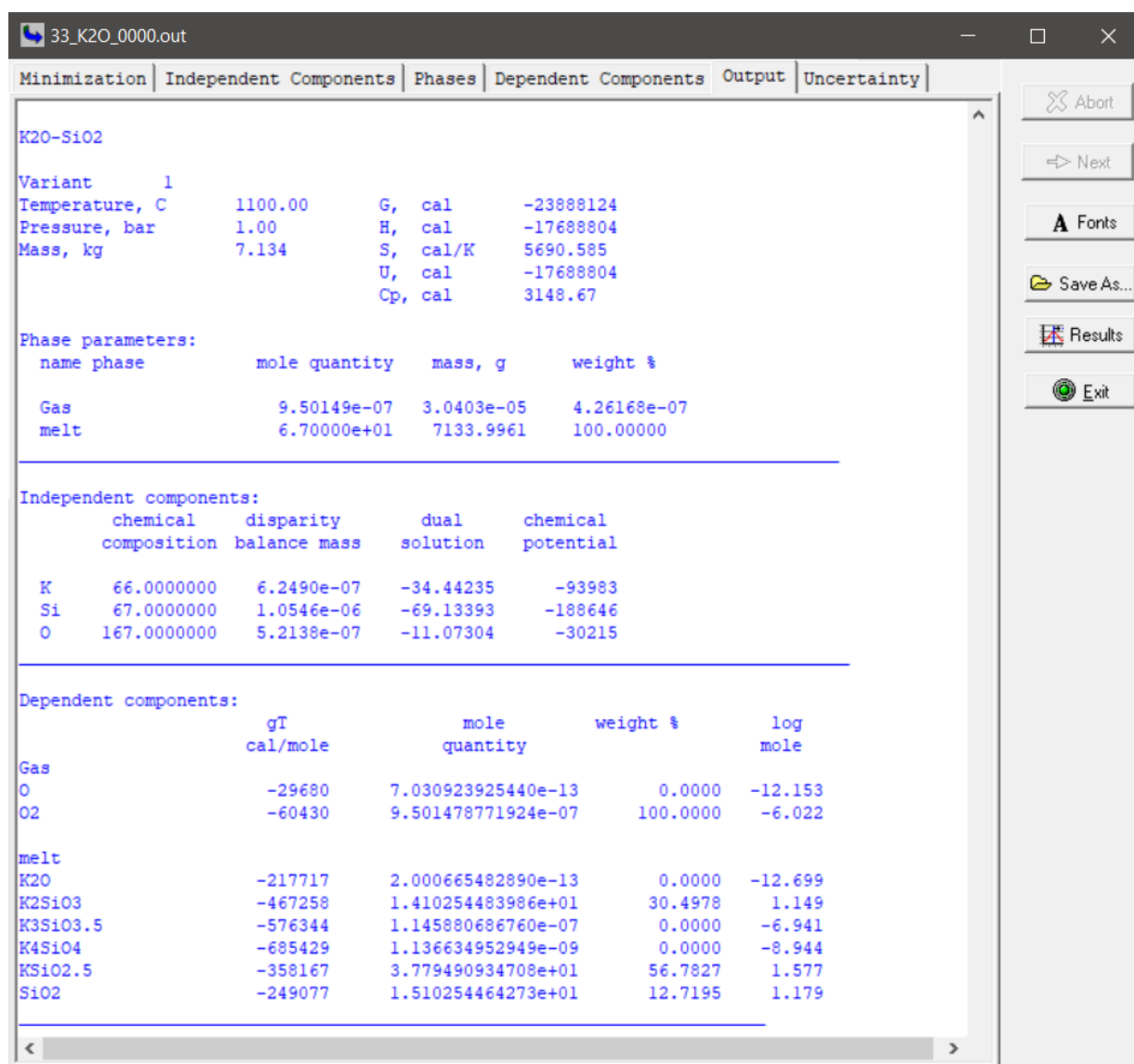


Рисунок 5.2. Результаты расчета состава расплава 33KS при 1100 °С.

Корректировка физико-химических моделей силикатных расплавов проведена с учетом экспериментальных данных, полученных методом высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния [113-115, 118] и представленных в Главе 3. Структура литиевых, натриевых и калиевых силикатных стекол и расплавов изучена методом спектроскопии комбинационного рассеяния при температурах от 25 до 1200 °С. Диапазоны состава исследованных расплавов варьировались от 33 до 60 мол. % оксида лития и 67 мол. % оксида натрия. Расплавы системы K_2O-SiO_2 изучались только в области составов до метасиликата калия. Для анализа количественных характеристик расплавов применена процедура разложения

спектров комбинационного рассеяния на линии гауссовской формы с учетом второй координационной сферы атомов кремния. В результате были оценены распределения структурных единиц и рассчитаны константы равновесия для реакции (5.1–5.4) в зависимости от температуры. На основе полученного распределения концентраций структурных единиц в зависимости от состава и температуры скорректированы термодинамические характеристики Q^n -единиц щелочносиликатных расплавов. Известно, что погрешности определения термодинамических данных калориметрическими методами, зависящими от параметров оборудования и воспроизводимости эксперимента, увеличиваются с ростом температуры до 7 % [243], что позволяет также оценивать неопределенности полученных нами величин. Коррекция основана на результатах спектроскопии комбинационного рассеяния, где погрешность определения концентрации структурных единиц оценивается как 5 % [113, 114], увеличивает погрешность определения термодинамических величин. В связи с этим, можно оценить ошибку определения свободных энергий образования Гиббса структурных единиц расплавов, представленных в этой главе, как 12 %.

5.1. Физико-химическое моделирование структуры расплавов системы $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$

Поскольку результатами спектроскопии комбинационного рассеяния расплавов являются Q^n -распределения от температуры и состава, то результаты физико-химического моделирования представлены в виде мольной доли зависимых компонентов системы. На рисунке 5.3 приведены результаты моделирования расплава состава $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{SiO}_2$ (x = от 0 до 67 мол. %) при 1027 °С в сопоставлении с результатами спектроскопии комбинационного рассеяния [114]. Очевидно, что модель нуждается в корректировке на неидеальность расплава, для чего были учтены результаты высокотемпературных экспериментов *in situ*. Результаты моделирования

структуры расплава $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ после корректировки (рисунок 5.4) удовлетворительно описывают зависимость распределения Q^n -единиц от состава.

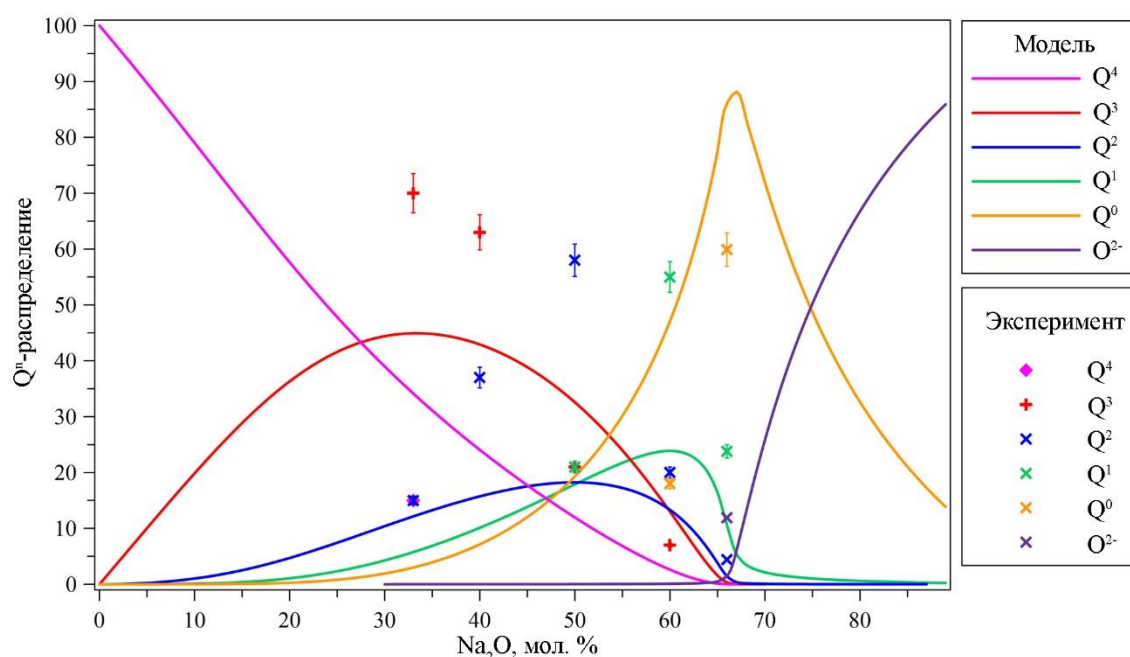


Рисунок 5.3. Результат моделирования Q^n -распределения $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{SiO}_2$ (x = от 0 до 67 мол. %) при 1027 °С в сопоставлении с результатами спектроскопии КР [114] до корректировки. Точки – Экспериментальные данные Линии – Результаты моделирования.

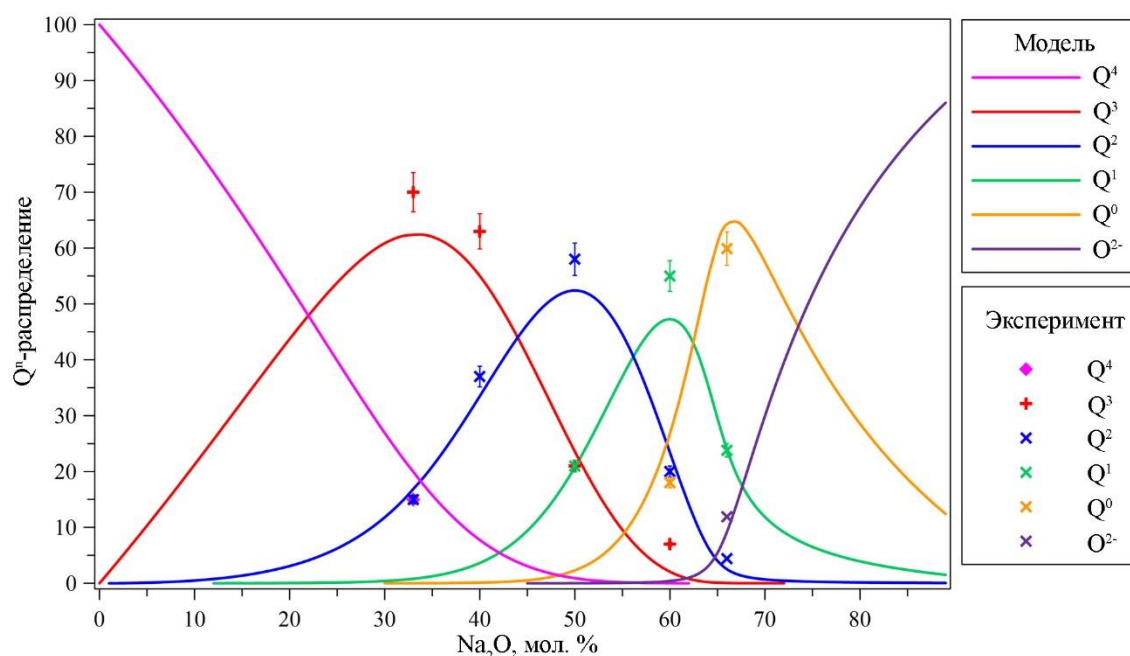


Рисунок 5.4. Результат моделирования Q^n -распределения $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{SiO}_2$ (x = от 0 до 67 мол. %) при 1027 °С в сопоставлении с результатами спектроскопии КР после введения поправочных коэффициентов. Точки – Экспериментальные данные [114]. Линии – Результаты моделирования после корректировки [290].

С учетом погрешностей, сопоставление распределения Q^n -единиц модельных составов со спектроскопическими данными для расплавов позволяет оценить адекватность моделирования как удовлетворительную, так как соблюдаются основные закономерностей изменения структуры расплава в зависимости от соотношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$. Введение поправок, основанное на нахождении свободной энергии образования Гиббса равновесных структурных единиц исходя из аналитического состава стекла или расплава через функции g_i (см. уравнение (1.26)), позволило скорректировать исходную базу термодинамических данных силикатов, которая теперь по сути является базой данных структурных группировок, существующих в расплавах. Внесенные поправки в базу термодинамических данных, встроенную в ПК «Селектор-С», позволяют рассчитать новые термодинамические характеристики структурных единиц Q^n . В таблице 5.1, например, представлены рассчитанные значения свободной энергии Гиббса, полученные из новых откорректированных данных, которые могут использоваться для расчетов равновесий в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, в том числе и методом реакций.

Таблица 5.1.

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

T, °C	$\Delta_f G$ (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

Важнейшей величиной в определении химического равновесия является константа равновесия, выражающая связь между концентрациями (активностями) компонентов реакции в равновесных условиях. Рассчитанные из значений свободных энергий образования Гиббса Q^n -единиц константы

равновесия реакций (5.1–5.3) приведены в таблице 5.2 в зависимости от температуры. Полученные значения k_1 – k_3 позволяют рассчитать распределения структурных единиц Q^n в зависимости от температуры для системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (Рисунок 5.5).

Таблица 5.2.
Значения констант равновесия реакций (5.1–5.3) для системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$.

T, °C	k_1	k_2	k_3
527	0,505	0,224	0,027
627	0,440	0,215	0,033
727	0,391	0,206	0,040
827	0,352	0,198	0,049
927	0,321	0,190	0,061
1027	0,296	0,183	0,074
1127	0,275	0,176	0,090
1227	0,257	0,170	0,109

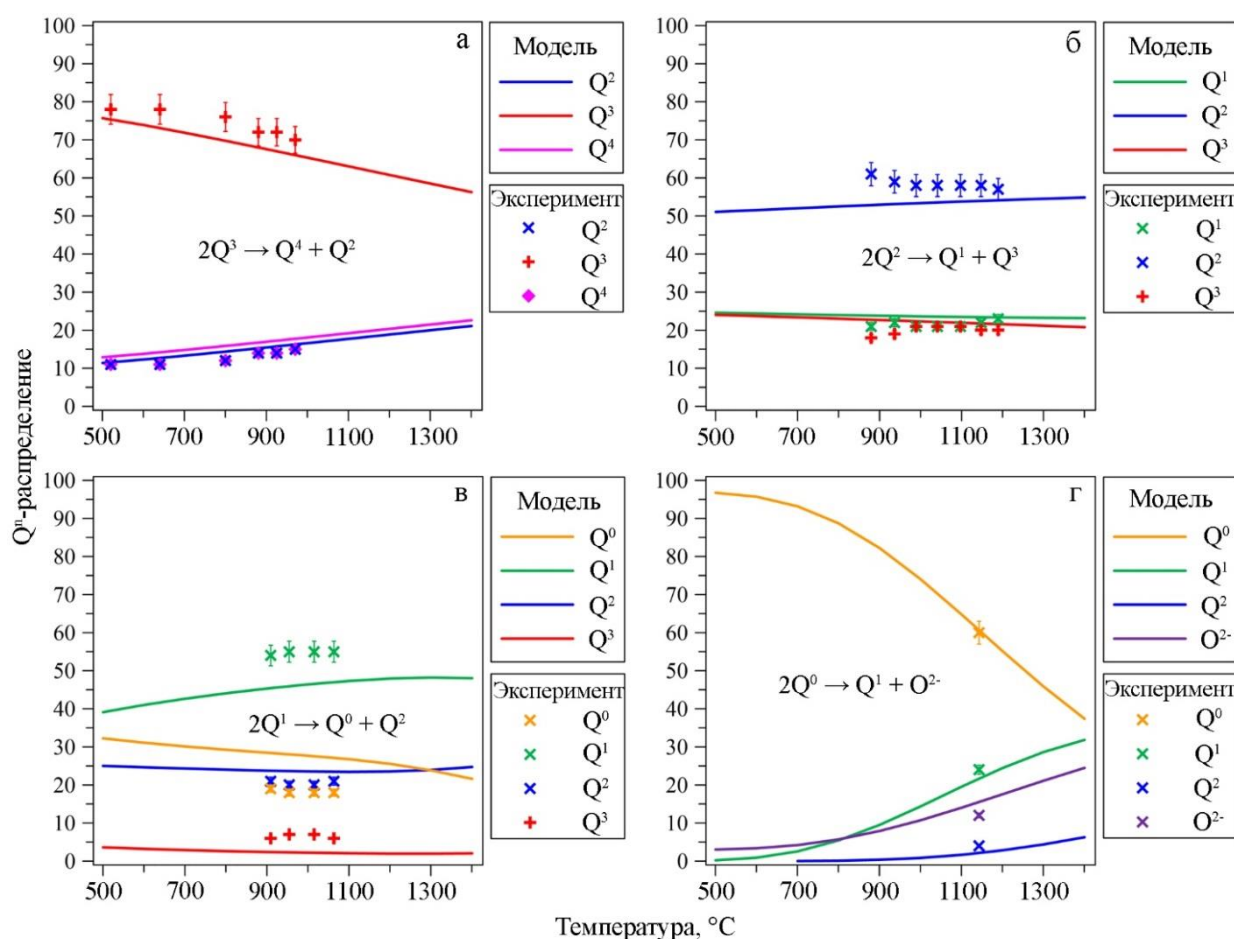


Рисунок 5.5. Рассчитанное распределение структурных единиц Q^n в зависимости от температуры для системы $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$, мол. %: $x = 33$ (а), 50 (б), 60 (в); 67 (г). Маркерами показаны экспериментальные данные из высокотемпературной спектроскопии КР [114].

Результаты расчетов сопоставимы с данными высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеивания [114], обозначенными маркерами на рисунке 5.5. С ростом температуры при переходе стекло-расплав происходит разупорядочение структуры в системе состава $33\text{Na}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2$ (а), что соответствует сдвигу равновесия в сторону образования структурных единиц Q^2 и Q^4 . Для состава $50\text{Na}_2\text{O} \cdot 50\text{SiO}_2$ (б) температурная зависимость концентрации структурных единиц в изученном диапазоне выражена слабее, чем для расплава состава дисиликата натрия. Для расплава, содержащего 60 мол. % Na_2O (в) экспериментальные данные представлены в узком интервале температур, тем не менее, они качественно соответствуют модели. Для расплава, содержащего 67 мол. % Na_2O (г) экспериментальные данные ограничиваются одной температурной точкой 1143°C , в которой результаты моделирования и эксперимента качественно совпадают в пределах погрешности.

Константы равновесия k_1 – k_3 зависят от температуры согласно уравнению:

$$\frac{d \ln k}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H}{R} \quad (5.5)$$

Эта зависимость тем сильнее, чем больше по абсолютной величине тепловой эффект реакции. На рисунке 5.6 представлено сопоставление рассчитанных констант равновесия реакций (5.1–5.3) со значениями констант, полученными из высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния расплавов [114] и ЯМР стекол [38]. Из зависимости $\ln(k_3)$ от $1000/T$ можно определить температуру перехода стекло – расплав и энтальпию реакций (5.1) при $T > T_g$ [118, 291]. Значение ΔH реакции (5.1), определенное методом наименьших квадратов из данных спектроскопии комбинационного рассеяния и равное $20,2 \pm 4$ кДж/моль сопоставимо величиной 30 ± 15 кДж/моль [291] и $18,1 \pm 1,8$ кДж/моль [111]. Из результатов физико-химического моделирования получена величина $\Delta H =$

$24,7 \pm 5$ кДж/моль. Также на рисунке 5.6 приведены результаты вычисления температурной зависимости констант равновесия k_1 – k_3 , полученные с учетом термодинамических величин из базы данных NIST [292]. Очевидно, что угол наклона функции $\ln(k_3)$ от $1000/T$ отличается от экспериментальных данных и от наших результатов моделирования.

Исходя из результатов физико-химического моделирования, угол наклона функции $\ln(k)$ от $1000/T$ меняется закономерно при переходе $\ln(k_3) \rightarrow \ln(k_2) \rightarrow \ln(k_1)$. Несмотря на то, что экспериментальные данные представлены малым количеством температурных точек, мы оценили ΔH реакций 5.2 и 5.3 из температурных зависимостей $\ln(k_2)$ и $\ln(k_3)$. Для расплавов составов 50NS и 60NS, ΔH_2 и ΔH_3 реакции были определены как $8,5 \pm 2$ и $-17,7 \pm 3$ кДж/моль, соответственно. С помощью моделирования ΔH_2 и ΔH_3 оценены как -4 ± 1 и $-10,4 \pm 2$ кДж/моль, соответственно [290]. Значение ΔH_2 , получаемое при расчетах с помощью базы данных NIST далеки от результатов спектроскопии комбинационного рассеяния и от рассматриваемой в представленной работе модели. Тогда как расчет ΔH_3 позволяет получить $\Delta H_3 = -21,5 \pm 5$ кДж/моль.

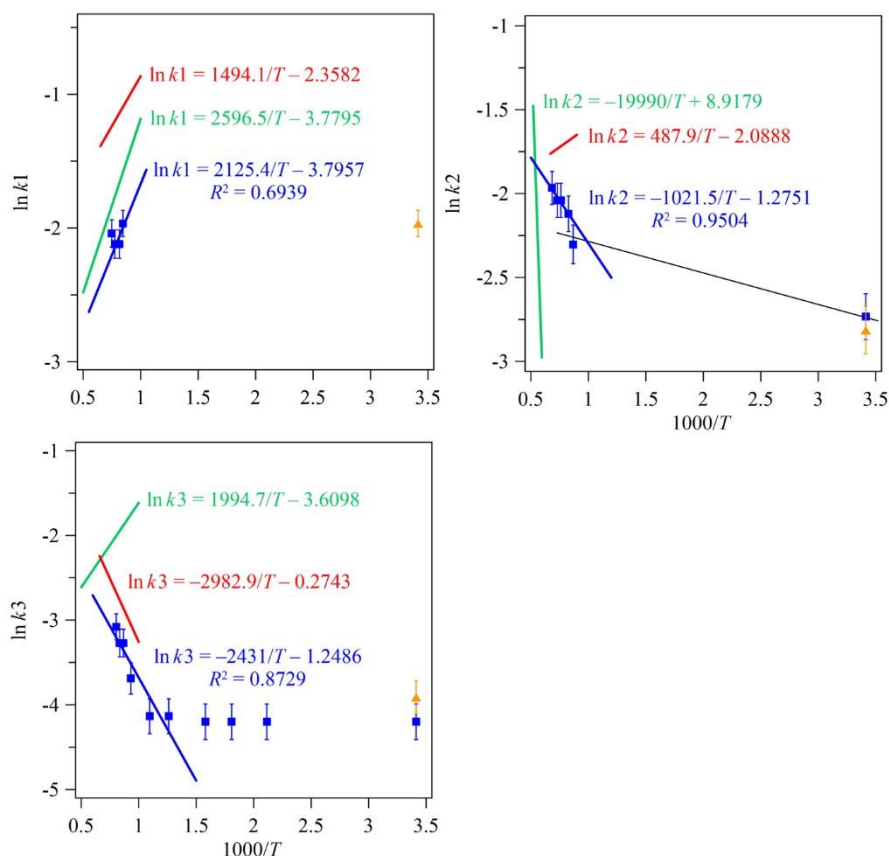


Рисунок 5.6. Зависимость констант равновесия реакций (5.1–5.3) в расплаве $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ от температуры (K) согласно рассчитанным из модели в данной работе (красные линии) и из данных NIST (зеленые линии) [292], а также из экспериментальных данных: спектроскопия комбинационного рассеяния (голубые маркеры + линии – тренды) [114] и ЯМР (желтые маркеры) [38].

5.2. Физико-химическое моделирование структуры расплавов системы $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$

Для физико-химического моделирования расплава системы $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ был применен аналогичный подход. Поскольку высокотемпературные спектры комбинационного рассеяния получены только для расплавов составов 33KS, 40KS и 50KS, то сопоставление результатов моделирования с экспериментальными данными можно провести только в области составов до метасиликата калия. На рисунке 5.7 приведено рассчитанное методом минимизации распределение структурных единиц в расплаве $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ при 1200°C в сопоставлении с экспериментальными данными, полученными из высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния (Глава 3).

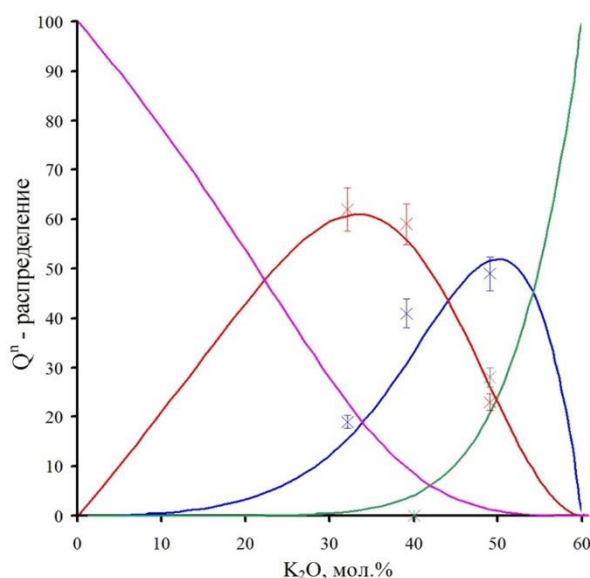


Рисунок 5.7. Результат моделирования Q^n -распределения $xK_2O-(100-x)SiO_2$ (x = от 0 до 60 мол. %) при 1200 °С в сопоставлении с результатами спектроскопии комбинационного рассеяния после введения поправок. Точки – Экспериментальные данные. Линии – Результаты моделирования после корректировки.

Введения поправок в модель на основе экспериментальных данных позволило откорректировать базу данных и получить адекватные решения для расплавов контрольных составов 33KS (рисунок 5.8) и 50KS (рисунок 5.9), температурную зависимость распределения в которых можно описать сдвигом вправо равновесия реакций 5.1 и 5.2, соответственно.

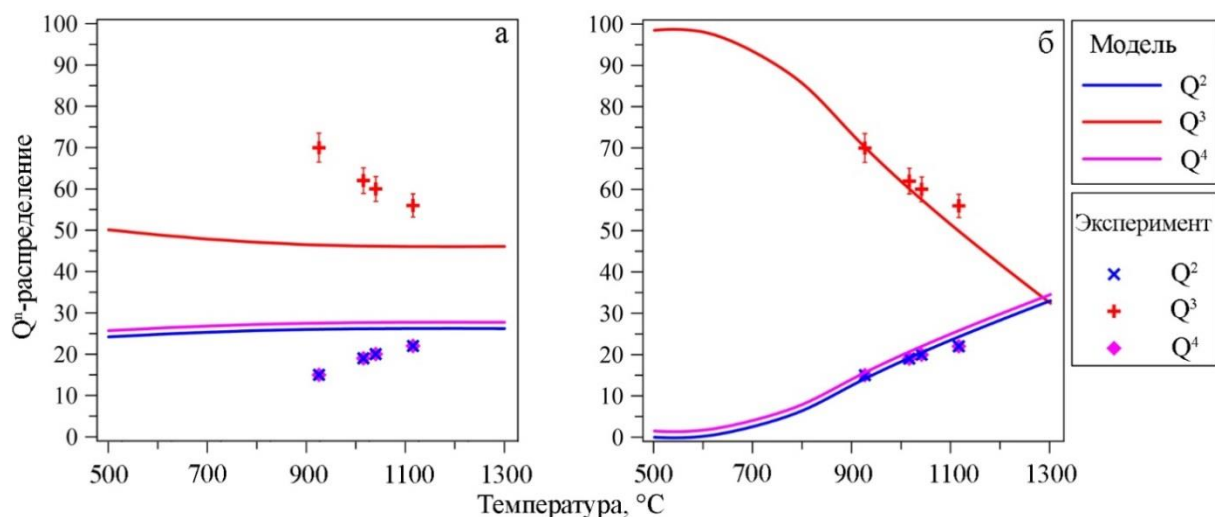


Рисунок 5.8. Результаты моделирования расплава состава 33KS в зависимости от температуры до корректировки (а) и после (б). Точки – экспериментальные данные спектроскопии комбинационного рассеяния [115], линии – результаты моделирования.

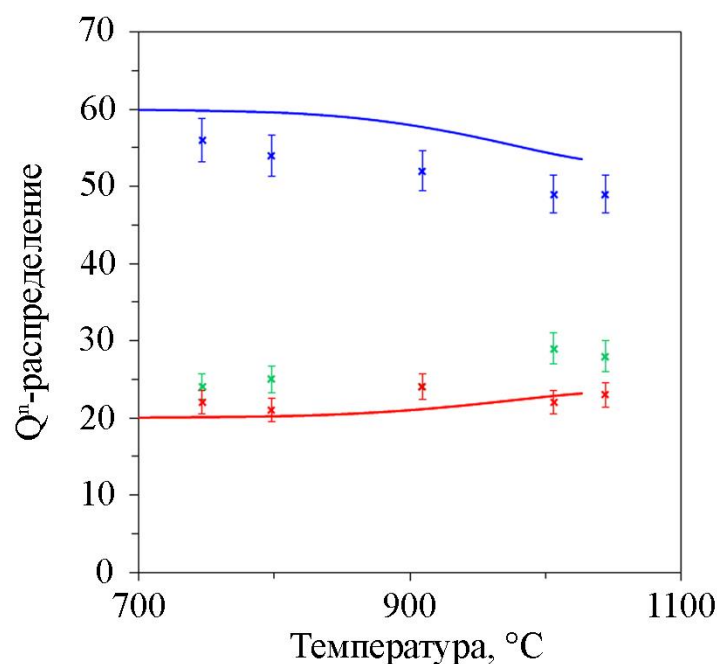


Рисунок 5.9. Результаты моделирования расплава состава 50KS в зависимости от температуры после корректировки. Точки – экспериментальные данные спектроскопии комбинационного рассеяния (Глава 3), линии – результаты моделирования.

Полученные после корректировки модели термодинамические характеристики структурных единиц и константы равновесия реакции (5.1) представлены в таблицах 5.3. Из таблицы видно, что с уменьшением температуры константа равновесия реакции 3.1 уменьшается, что сопровождается сдвигом равновесия реакции влево. Это проиллюстрировано на рисунке 5.10, где сплошные линии обозначают распределение структурных единиц при 1300 °C, тогда как пунктир крупный и мелкий соответствуют распределению при 1100 и 25 °C, соответственно. Увеличение содержания Q^3 -единиц и исчезновение Q^4 и Q^2 при остывании расплава соответствует упорядочению структуры и возможной кристаллизации дисиликата калия. Из рисунка очевидно влияние того, насколько важно проводить корректировку модели в максимально возможном количестве контрольных точек. Для калиевосиликатной системы при корректировке учтены только два состава 33KS и 50KS, в связи с чем результаты моделирования выглядят не совсем корректно. В том числе, Q^1 единицы,

данные для которых не были поправлены в связи с отсутствием экспериментальных данных для расплавов состава пиросиликата калия, играют немаловажную роль в структуре расплава состава более 33 мол. % K_2O . В целом, распределение структурных единиц от состава и температурная зависимость вполне корректно определены в результате моделирования. Однако, очевидно, что температурная зависимость содержания структурных единиц в расплаве состава метасиликата калия наоборот выражена не так ярко. Так, содержание различных видов тетраэдров при 25 и 1100 °C практически совпадает. Отсюда следуют важные выводы, касающиеся применимости моделей: при ограниченных экспериментальных данных модель работает некорректно за рамками температурного диапазона, учитываемого при корректировке моделей расплавов. В качестве начальной точки при моделировании расплавов удобнее всего ориентироваться на температуру стеклования, T_g . Аналогичный вывод формулируется о композиционном диапазоне: модель будет работать корректно только в области расплавов тех составов, на термодинамические характеристики составляющих компонентов которых, были внесены поправки.

Таблица 5.3.

Рассчитанные значения свободной энергии образования структурных единиц Q^n в расплаве K_2O-SiO_2 и значения константы равновесия реакции (5.1) в зависимости от температуры.

T, °C	$\Delta_r G$ (кДж/моль)			
	Q^2	Q^3	Q^4	k3
527	-1369,95	-1113,28	-758,77	$2,66 \cdot 10^{-6}$
627	-1360,27	-1097,14	-741,81	0,0001
727	-1349,66	-1081,40	-724,95	0,0015
827	-1328,89	-1061,36	-708,17	0,0114
927	-1300,25	-1038,25	-691,46	0,0456
1027	-1270,62	-1014,95	-674,82	0,1219
1127	-1240,89	-991,36	-658,24	0,2762
1227	-1211,40	-967,31	-641,72	0,6019

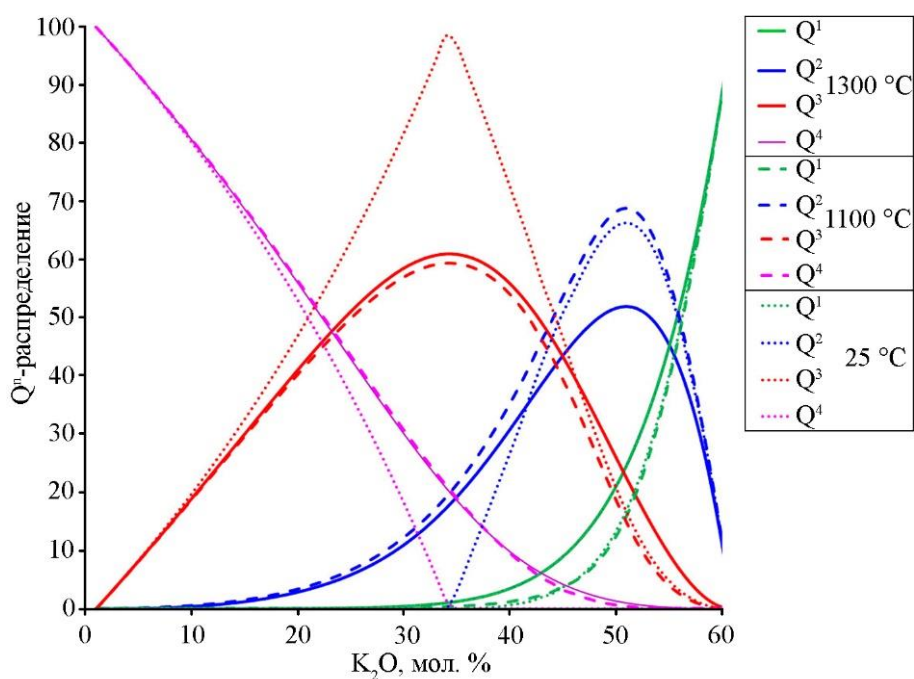


Рисунок 5.10. Результат моделирования Q^n -распределения $xK_2O-(100-x)SiO_2$ (x = от 0 до 60 мол. %) при 25, 1100 и 1300 °C после введения поправок.

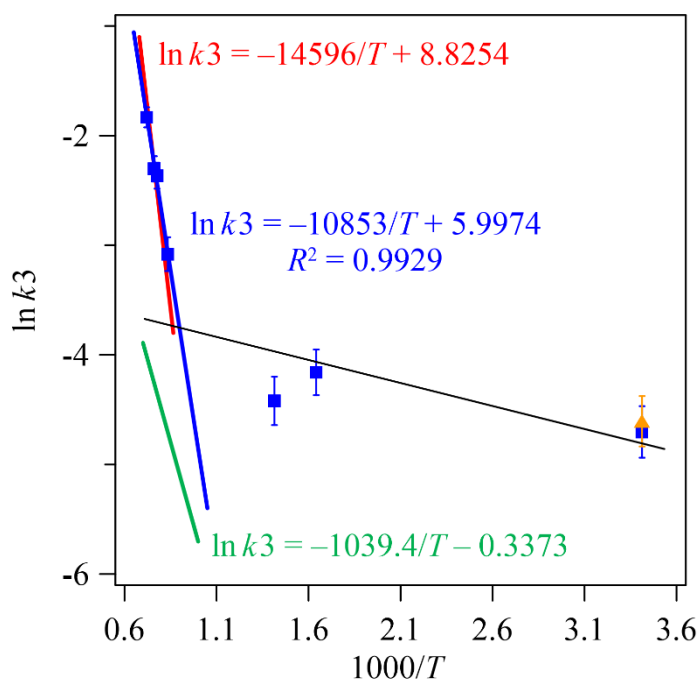


Рисунок 5.11. Зависимость константы равновесия реакции (5.1) в расплаве K_2O-SiO_2 от температуры (К) по результатам моделирования (красная линия), данным NIST (зеленая линия) и экспериментальным данным: комбинационное рассеяние (синие маркеры + линии – тренды) [115] и ЯМР (желтый маркер) [38].

Температурная зависимость $\ln(k_3)$ по результатам спектроскопии

комбинационного рассеяния и данными [38, 292] в сравнении с результатами физико-химического моделирования приведены на рисунке 5.11. Константа равновесия, рассчитанная по результатам спектроскопии комбинационного рассеяния и ЯМР-спектроскопии стекла состава дисиликата калия, показывают хорошую сходимость. По углу наклона кривых $\ln(k_3)$ от $1000/T$ при температурах до T_g , было определено значение изменения энтальпии реакции (5.1) в расплаве 33KS. Согласно результатам физико-химического моделирования, применяемого в данной работе, и спектроскопии комбинационного рассеяния расплава 33KS величина $\Delta H_1 = 89 \pm 18$ кДж/моль. Значение несколько выше величины изменения энтальпии этой реакции, рассчитанной из базы данных NIST (53 ± 11 кДж/моль). Кроме того, оно отличается от значения 58 кДж/моль [262] и $33,1 \pm 7,3$ кДж/моль [116]. Возможно, это объясняется различным подходом при разложении спектров [38, 116]. В данной работе учитывалось наличие второй координационной сферы атомов кремния, согласно которой полоса около $1010\text{--}1040\text{ см}^{-1}$ является характерной для колебания Q^{32} единиц [113, 114]. Это играет немаловажную роль, поскольку определяет количественные характеристики структурных группировок, слагающих собой полианионы различной степени полимеризации и, как следствие, оказывает значительное влияние на константу равновесия реакций в расплавах [290].

5.3. Физико-химическое моделирование структуры расплавов системы

$Li_2O\text{--}SiO_2$

На рисунке 5.12 приведены результаты моделирования расплава $Li_2O\text{--}SiO_2$ при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ после корректировки, термодинамических данных на основе результатов высокотемпературной спектроскопии литиево-силикатных расплавов [113].

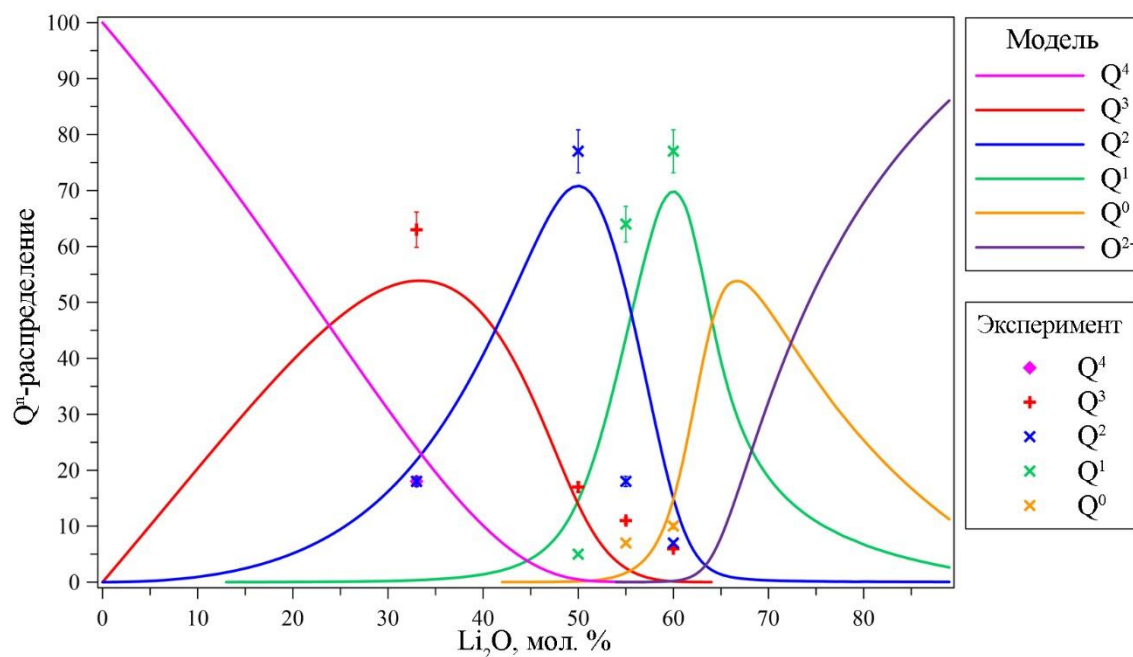


Рисунок 5.12. Результаты моделирования расплава $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ при 1200 °C после корректировки [290].

При добавлении Li_2O к SiO_2 содержания структурных единиц Q^4 снижается (рисунок 5.12). Одновременно появляются структурные единицы Q^3 , содержание которых достигает максимума при составе дисиликата. В отличие от системы $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$, где по данным спектроскопии комбинационного рассеяния максимальное содержание Q^3 -единиц составило 70 мол. %, в литиево-силикатном расплаве их 63 мол. %. Результат моделирования расплавов, содержащих 33 мол. % щелочного оксида, подтверждает образование меньшего количества тетраэдров с тремя мостиковыми связями для литиево-силикатной системы. Обратная зависимость наблюдается в расплавах состава метасиликата лития и натрия, где основными структурными единицами системы являются Q^2 . По результатам спектроскопии КР структурных единиц с двумя мостиками в литийсодержащем расплаве больше на 9 мол. %, чем в натриевосодержащем расплаве. При этом термодинамическое моделирование показывает разницу в 19 мол. %. Расплав состава 60 мол. % Li_2O содержит по данным спектроскопии на 22 мол. % больше тетраэдров Q^1 , чем натриевосиликатный расплав того же состава. Физико-химическое моделирование показало ту же

тенденцию образования большего количества структурных единиц Q^1 в расплаве состава пиросиликата лития, чем натрия.

Полученные термодинамические характеристики структурных единиц в расплаве состава $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ в зависимости от температуры представлены в таблице 5.4. В таблице 5.5 приведены константы равновесия реакций (5.1–5.3) для расплава $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$, рассчитанные из полученных значений энергии Гиббса структурных единиц в расплаве в зависимости от температуры.

Таблица 5.4.

Рассчитанные значения свободной энергии образования структурных единиц Q^n в расплаве $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ в зависимости от температуры.

T, °C	$\Delta_f G$ (кДж/моль)				
	Q^0	Q^1	Q^2	Q^3	Q^4
527	–1981,29	–1692,31	–1394,02	–1082,20	–758,77
627	–1938,89	–1660,94	–1370,40	–1062,38	–741,81
727	–1897,03	–1630,48	–1347,53	–1043,06	–724,95
827	–1855,74	–1600,93	–1325,39	–1024,25	–708,17
927	–1815,04	–1572,30	–1303,95	–1005,92	–691,46
1027	–1774,96	–1544,58	–1283,18	–988,08	–674,82
1127	–1735,50	–1517,77	–1263,08	–970,73	–658,24
1227	–1696,69	–1491,87	–1243,61	–953,84	–641,72

Таблица 5.5.

Рассчитанные значения констант равновесия реакций (5.1-5.3) в зависимости от температуры расплава $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$.

T, °C	k_1	k_2	k_3
527	0,247	0,131	0,174
627	0,186	0,097	0,187
727	0,139	0,075	0,194
827	0,103	0,061	0,195
927	0,077	0,051	0,192
1027	0,057	0,044	0,186
1127	0,042	0,039	0,177
1227	0,031	0,036	0,166

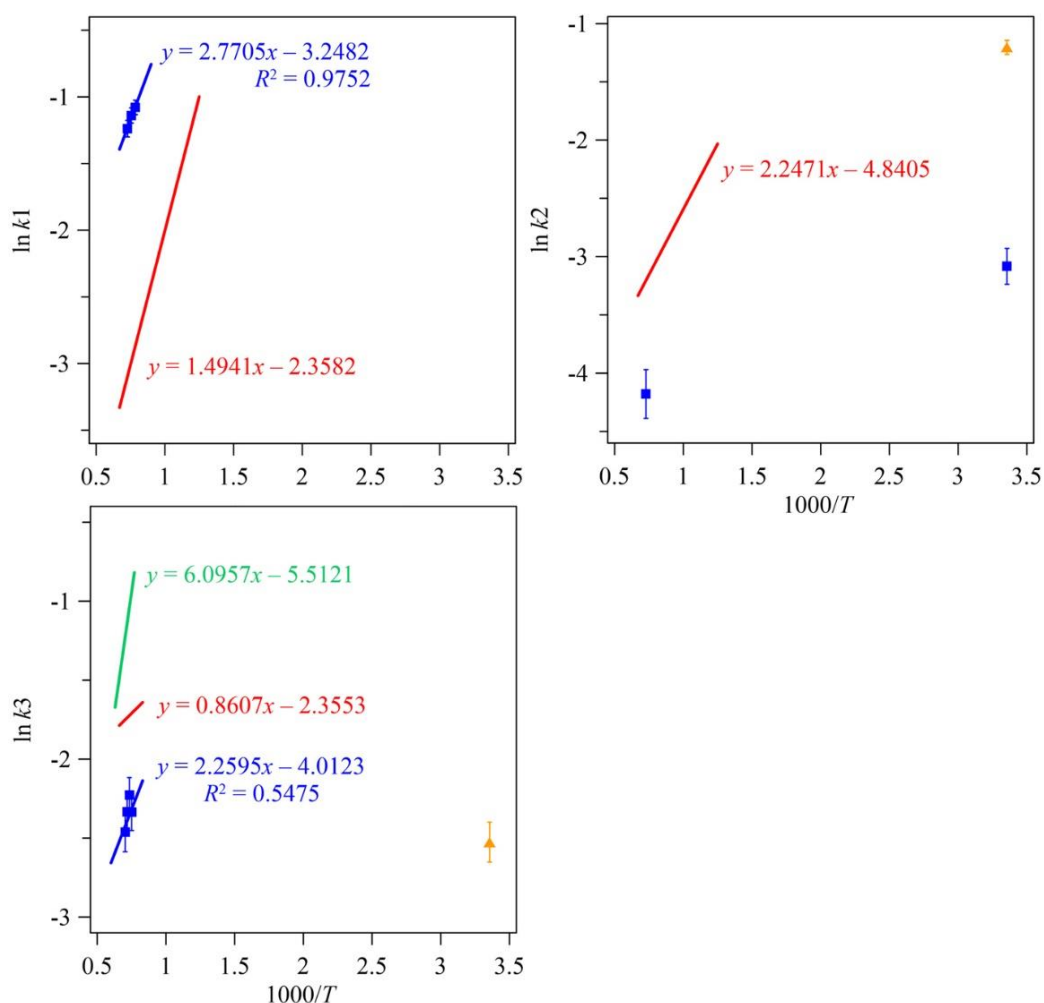


Рисунок 5.13. Рассчитанные константы равновесия реакций k_3 и k_1 между структурными единицами расплавов 33LS и 60LS, соответственно, в зависимости от температуры (T) (красные линии) в сравнении с расчетом констант из базы данных NIST (зеленые линии) и данных высокотемпературного эксперимента КР (синие маркеры + линии – тренды) [113].

На рисунке 5.13 приведены сопоставления рассчитанных констант равновесия реакций (5.1–5.3) и полученных экспериментально из высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния [290]. В базе данных NIST термодинамические характеристики силикатов лития приведены не в полной мере, поэтому не представляется возможным показать здесь расчеты из [255]. Согласно нашему моделированию реакции 5.1, 5.2 и 5.3, протекающие в расплавах 33LS, 50LS и 60LS, экзотермичны и их ΔH равны $-7,15 \pm 1$, $-18,7 \pm 4$ и $-33,4 \pm 7$ кДж/моль, соответственно. Изменения энтальпии реакций 5.1 и 5.3, рассчитанные из спектроскопии,

равны -18 ± 4 и $-23,0 \pm 4$ кДж/моль, соответственно. Величину ΔH реакции (5.2) не удалось рассчитать в связи с малым количеством экспериментальных точек. При сопоставлении результатов по литиево-силикатной системе с натриево- и калиевосиликатными расплавами можно заметить, что величина ΔH реакций увеличивается с уменьшением ионного потенциала катиона-модификатора. Так для реакции (5.1) ΔH меняется в ряду $-7,1$ кДж/моль (Li), $24,76$ кДж/моль (Na), $121,3$ кДж/моль (K), а для реакции (5.3) меняется от $-33,41$ кДж/моль до $-12,47$ кДж/моль в ряду Li – Na.

На рисунке 5.14 представлены результаты сопоставления распределения структурных единиц, полученные при моделировании расплавов состава 33LS, 50LS и 60LS в сравнении с данными спектроскопии КР. Взаимосвязь между структурными единицами в расплавах указанных составов описываются реакциями (5.1–5.3), соответственно. Из рисунка 5.14а можно заметить, что с увеличением температуры содержание структурных единиц Q^3 незначительно увеличивается, а Q^2 и Q^4 – уменьшается. Этот результат не противоречит данными, полученным из спектроскопии КР расплавов ранее [52, 113, 262], где было показано, что константа равновесия реакции либо неизменна, либо уменьшается при плавлении стекла состава 33LS в отличие от натриево- и калиево-силикатных систем этого же состава. На рисунке 5.14б приведен результат расчета зависимости концентраций структурных единиц в расплаве 50LS от температуры в сравнении с данными спектроскопии комбинационного рассеяния [113, 260]. Поскольку высокотемпературные данные ограничиваются одной точкой, то трудно сказать что-либо о корреляции данных в этой области, но общую тенденцию перераспределения считаем удовлетворительной. Из Рисунка 5.14в можно заметить, что, наблюдаемое перераспределение структурных единиц в расплаве состава пиросиликата лития зависит от температуры. Сопоставление результатов моделирования с данными спектроскопии комбинационного рассеяния [113, 260] показывает, что при плавлении стекла состава 60LS происходит сдвиг равновесия реакции (5.3) влево в сторону

образования структурных единиц Q^1 .

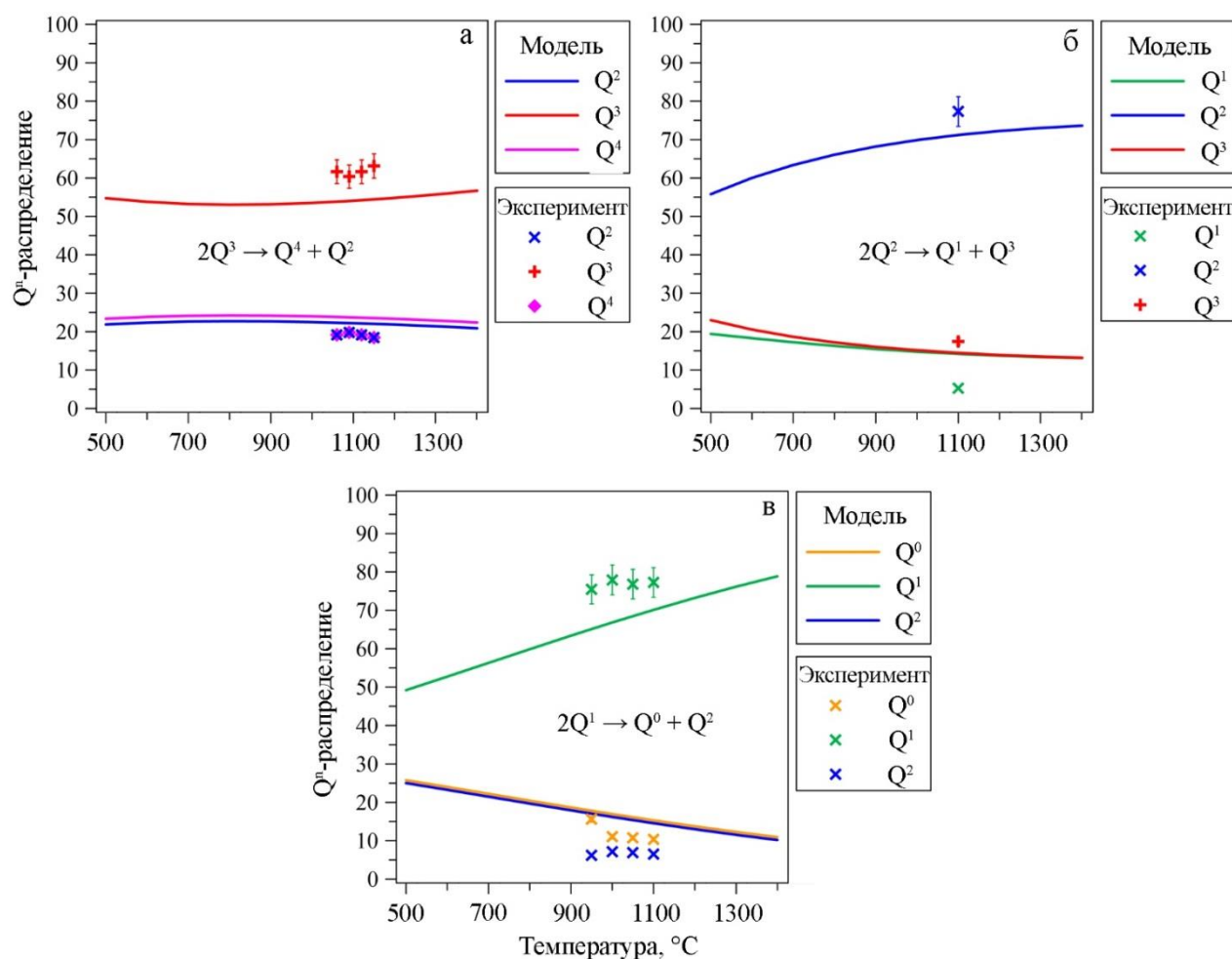


Рисунок 5.14. Рассчитанное распределение структурных единиц Q^n в зависимости от температуры для системы $x\text{Li}_2\text{O}(1-x)\text{SiO}_2$, мол. %: а – $x = 33$; б – $x = 50$; в – $x = 60$; Маркерами показаны экспериментальные данные спектроскопии комбинационного рассеивания [113].

Выводы

Структура силикатных расплавов исследована методом физико-химического моделирования на основе минимизации энергии Гиббса. Определено распределение структурных единиц Q^n и особенности их взаимодействия в системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ в зависимости от температуры и содержания катиона-модификатора. Проведена коррекция моделей расплавов на стадии оптимизации на основе результатов

высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния. Полученные физико-химические модели, работающие в диапазоне температур от 25 до 1500 °С, позволили внести поправки в термодинамические характеристики силикатных структурных единиц Q^n в расплавах. Определена температурная зависимость констант равновесия реакций между структурными единицами Q^n во всех исследуемых расплавах и оценены изменения энтальпии этих реакций. Выполненные термодинамические расчеты зависимости Q^n -распределения от температуры в стеклах и расплавах силикатных систем подтверждают правильность выбранного подхода ввиду хорошего соответствия с экспериментальными данными. Показана хорошая сходимость расчетных данных с результатами эксперимента при интерполяции данных и определены ограничения использования моделей для экстраполяции в случае ограниченного количества экспериментальных данных.

ГЛАВА 6. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЩЕЛОЧНО-ГЕРМАНАТНЫХ СИСТЕМ

6.1. Термодинамические данные для моделирования структуры германатных расплавов

Литературный обзор термодинамических характеристик германатов показал, что данных, которые можно использовать для моделирования германатных расплавов не существует. Более того, крайне мало существует данных, полученных экспериментально или рассчитанных теоретически, для соединений при комнатной температуре [254]. Наиболее авторитетные издания ограничены данными по стандартным теплоемкостям и энтропиям метагерманатов лития, натрия и калия [293]. Высокотемпературная теплоемкость германатов редкоземельных элементов, перспективных в практическом плане благодаря их люминесцентным свойствам, изучалась в работах [294-296]. В связи с тем, что для формирования модели ключевую роль играет согласованность исходных данных, все необходимые расчеты по оценке термодинамических характеристик германатов щелочных металлов, проводились посредством методики, представленной в работах [253, 254, 297]. Оценка коэффициентов уравнений теплоемкости была проведена на основе разработанного метода инкрементов [298].

Из обзора эмпирических методов расчета теплоемкости оксидных соединений наиболее эффективным является правило Неймана-Коппа (NKR) [299], которое связывает теплоемкость соединения типа $A_{2a}B_{3b}O_x$ с теплоемкостью простых оксидов A_aO_m и B_bO_n следующим образом:

$$C_p^\circ(A_{2a}B_{3b}O_x) = 2C_p^\circ(A_aO_m) + 3C_p^\circ(B_bO_n), \quad (6.1)$$

Преимуществом NKR является его универсальность и высокая точность. Однако, помимо теплоемкости, для физико-химического

моделирования необходима информация о других термодинамических потенциалах, таких как энтропия, энтальпия образования и свободная энергия образования Гиббса, которые NKR не позволяет получить напрямую. Как показано в наших работах [251, 253, 254], метод регрессионного анализа может с успехом применяться для решения этой задачи. Преимуществом регрессионного анализа по сравнению с NKR является то, что он может работать с большим количеством исходных экспериментальных данных, что позволяет уменьшать общую погрешность расчетов. Тогда как точность NKR во многом обусловлена достоверностью определения теплоемкости простых оксидов, из которых состоит соединение.

Уравнение множественной регрессии для расчета термодинамических свойств в общем виде можно записать следующим образом:

$$y_i = \sum_{j=1}^m b_j x_{ij}, \quad (6.2)$$

где y_i – значение термодинамического потенциала для i -того базового компонента.

b_j – коэффициенты множественной регрессии.

x_{ij} – независимые параметры i -того базового компонента.

В матричном виде уравнение (6.2) записывается в виде:

$$Y = bX, \quad (6.3)$$

$$Y = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix}; \quad X = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdot & x_{1m} \\ x_{21} & x_{22} & \cdot & x_{2m} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ x_{n1} & x_{n2} & \cdot & x_{nm} \end{bmatrix} \quad (6.4)$$

В качестве базовых компонентов могут выступать элементы, оксиды, ионы из которых состоит соединение. В случае оксидных систем состав

соединений удобно представлять в виде оксидов. Тогда уравнение (6.2) будет выглядеть следующим образом:

$$y = b_1 x_{\text{SiO}_2} + b_2 x_{\text{B}_2\text{O}_3} + b_3 x_{\text{GeO}_2} + b_4 x_{\text{Li}_2\text{O}} + b_5 x_{\text{Na}_2\text{O}} + b_6 x_{\text{K}_2\text{O}}, \quad (6.5)$$

Необходимо заметить, что экспериментальные данные термодинамических характеристик соединений имеют различную погрешность для хорошо- и слабоизученных соединений. В расчетах учтено различное влияние погрешностей, для этого введены весовые коэффициенты равные $1/\sigma$, где σ – погрешность измерения. Таким образом, при регрессионном анализе вклад более точных значений усиливается, тогда как величины с большой погрешностью оказывают меньшее влияние. Конечная матрица для регрессионного анализа записывается в виде:

$$Y = \begin{pmatrix} y_1 / \sigma_1 \\ y_2 / \sigma_2 \\ \vdots \\ y_n / \sigma_n \end{pmatrix}; \quad X = \begin{bmatrix} x_{11} / \sigma_1 & x_{12} / \sigma_1 & \dots & x_{1m} / \sigma_1 \\ x_{21} / \sigma_2 & x_{22} / \sigma_2 & \dots & x_{2m} / \sigma_2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n1} / \sigma_n & x_{n2} / \sigma_n & \dots & x_{nm} / \sigma_n \end{bmatrix} \quad (6.6)$$

При анализе корректности проведенных расчетов и их согласовании учитывается факт, что значения b_j должны иметь один знак. То есть каждая структурная составляющая вносит в общую величину потенциала одноименный вклад. На основании найденных зависимостей осуществляется расчет термодинамических потенциалов для неизвестных соединений. В итоге, для оценки термодинамических свойств щелочных германатов получены зависимости энтропии, энтальпии образования и теплоемкости от состава [251, 254].

$$S^\circ(x_{ij}\text{Me}_2\text{O} \cdot x_{i1}\text{GeO}_2; 298.15 \text{ K}) = 48.657 \cdot x(\text{GeO}_2) + 44.603 \cdot x(\text{Li}_2\text{O}) + 83.425 \cdot x(\text{Na}_2\text{O}) + 117.202 \cdot x(\text{K}_2\text{O}) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}. \quad (6.7)$$

$$\Delta_f H^\circ(x_{ij}\text{Me}_2\text{O} \cdot x_{i1}\text{GeO}_2; 298.15 \text{ K}) = -626.676 \cdot x(\text{GeO}_2) - 698.569 \cdot x(\text{Li}_2\text{O}) - 579.601 \cdot x(\text{Na}_2\text{O}) - 569.652 \cdot x(\text{K}_2\text{O}) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}. \quad (6.8)$$

$$C_p^\circ(x_{ij}\text{Me}_2\text{O} \cdot x_{il}\text{GeO}_2; 298.15 \text{ K}) = 51.961 \cdot x(\text{GeO}_2) + 54.455 \cdot x(\text{Li}_2\text{O}) + 68.454 \cdot x(\text{Na}_2\text{O}) + 76.505 \cdot x(\text{K}_2\text{O}) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}. \quad (6.9)$$

Из сопоставления экспериментальных данных и расчетных, полученных методом NKR и регрессионным анализом [253] показано, что погрешность последних меньше или равна погрешности результатов NKR.

Для физико-химического моделирования германатных систем в этой работе используется метод, который применялся для щелочно-силикатных расплавов (глава 5). Для определения термодинамических характеристик структурных единиц в германатных системах в качестве исходных параметров используются термодинамические данные по стехиометрическим германатам. Так, термодинамические характеристики $\alpha\text{-GeO}_2$, ди-, мета-, пиро- и ортогерманатов соответствуют характеристикам структурных единиц германатной системы Q^4 , Q^3 , Q^2 , Q^1 , Q^0 (германиево-кислородных тетраэдров Q^n в общем виде, где n – число мостиковых атомов кислорода). В соответствии с фазовой диаграммой германатных систем, стехиометрические соединения, которые необходимо учесть в модели, имеют следующий вид: GeO_2 , $\text{M}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$, M_2GeO_3 , $\text{M}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$ и M_4GeO_4 , где $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$. Поскольку, кроме пяти тетраэдрических структурных единиц, в германатных системах предполагается присутствие германиевокислородных пентаэдров и треугольных бипирамид, содержащих $^{[5]}\text{Ge}$ и $^{[6]}\text{Ge}$, соответственно, то для термодинамического описания этих структурных единиц использовались характеристики кристаллических соединений, в которых присутствуют $^{[5]}\text{Ge}$ и $^{[6]}\text{Ge}$, а именно $\text{M}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$ и $\text{M}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$, соответственно ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$).

В таблице 6.1 показаны результаты расчетов значений термодинамических функций германатов из уравнений 6.7–6.9, а также вычисленные значения свободной энергии образования Гиббса.

В работе [298] определены значения групповых вкладов ионов в температурную зависимость теплоемкости для твердых неорганических

солей с использованием регрессионного анализа представительного числа данных (664 соединения). Уравнение теплоемкости, используемое в работе, имеет вид:

$$C_p^\circ = \sum_j n_j \Delta_{aj} + (\sum_j n_j \Delta_{bj} \times 10^{-3})T + (\sum_j n_j \Delta_{cj} \times 10^6)T^{-2} + (\sum_j n_j \Delta_{dj} \times 10^{-6})T^2. \quad (6.10)$$

где n_j – число групп j -го типа; Δ_{kj} – коэффициенты регрессии для $k = a, b, c, d$; T – температура в Кельвинах. Суммы $\sum_j n_j \Delta_{kj}$ численно равны коэффициентам a, b, c, d в классическом уравнении Сталла:

Таблица 6.1.

Расчетные значения термодинамических функций германатов в кристаллическом состоянии.

Соединение	$S^\circ (298.15 \text{ K}),$ Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$\Delta_f H^\circ (298.15 \text{ K}),$ кДж·моль ⁻¹	$C_p^\circ (298.15 \text{ K}),$ Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$\Delta_f G^\circ (298.15 \text{ K}),$ кДж·моль ⁻¹
	Расчет по (6.6)	Расчет по (6.7)	Расчет по (6.8)	
Na ₂ Ge ₈ O ₁₇	472,7	–5593	484,1	–5109
Na ₄ Ge ₉ O ₂₀	604,8	–6799	604,6	–6223
Na ₂ Ge ₂ O ₅	180,7	–1833	172,4	–1657
Na ₂ GeO ₃	132,1	–1206	120,4	–1114
Na ₆ Ge ₂ O ₇	347,6	–2992	309,3	–2771
Na ₄ GeO ₄	215,51	–1786	188,87	–1685
Li ₂ Ge ₈ O ₁₇	433,9	–5712	470,1	–5230
Li ₄ Ge ₉ O ₂₀	527,1	–7037	576,6	–6464
Li ₂ Ge ₂ O ₅	141,2	–1952	158,4	–1899
Li ₂ GeO ₃	93,3	–1325	106,4	–1235
Li ₆ Ge ₂ O ₇	231,1	–3349	267,3	–3133
Li ₄ GeO ₄	137,9	–2024	160,9	–1805
K ₂ Ge ₈ O ₁₇	506,5	–5583	492,2	–5101
K ₄ Ge ₉ O ₂₀	672,3	–6779	620,7	–6207
K ₂ GeO ₃	165,9	–1196	128,5	–1106
K ₄ GeO ₄	283,1	–1766	205	–1677
K ₂ Ge ₂ O ₅	214,5	–1823	180,4	–1642
K ₆ Ge ₂ O ₇	448,9	–2962	333,4	–2748

$$C_p^\circ = a + b \times 10^{-3}T + c \times 10^6 T^{-2} + d \times 10^{-6} T^2. \quad (6.11)$$

В таблице 6.2 представлены значения коэффициентов Δ_{kj} , необходимые для расчета теплоемкости щелочных германатов, являющихся составляющими исследуемых систем.

Таблица 6.2.

Значение коэффициентов Δ_{kj} для $k = a, b, c, d$.

Ион	Коэффициенты			
	Δ_{aj}	Δ_{bj}	Δ_{cj}	Δ_{dj}
Ge^{4+}	-7,106	41,113	0,226	6,623
Li^+	25,309	-2,284	0,218	5,174
Na^+	15,639	4,124	-0,007	7,973
K^+	14,186	9,665	0,529	4,851
O^{2-}	28,152	12,043	-0,747	-4,023

Полученные коэффициенты a, b, c, d для описания температурной зависимости теплоемкости щелочных германатов, соответствующих структурным группировкам Q^n и соединениям, содержащим пяти- и шестикоординированные атомы германия, представлены в таблице 6.3.

Таблица 6.3.

Значения рассчитанных коэффициентов a, b, c, d в уравнении (6.11) для щелочных германатов и оксида германия.

Соединение	Коэффициенты			
	a	b	c	d
GeO_2	49,198	65,199	-1,268	-1,423
$\text{Li}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$	450,108	552,965	-9,833	-5,705
$\text{Li}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$	555,83	649,537	-10,79	-1,449
Li_2GeO_3	105,722	96,572	-0,957	4,256
Li_4GeO_4	162,246	127,945	-0,646	9,935
$\text{Li}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$	154,92	161,771	-2,225	2,833
$\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$	267,968	224,517	-1,603	14,191
$\text{Na}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$	453,014	541,883	-10,905	0,539
$\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$	561,642	627,373	-12,934	11,039
Na_2GeO_3	108,628	85,49	-2,029	10,5
Na_4GeO_4	168,058	105,781	-2,79	22,423
$\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$	157,826	150,689	-3,297	9,077
$\text{Na}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$	276,686	191,271	-4,819	32,923
$\text{K}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$	472,354	529,067	-10,455	-5,059
$\text{K}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$	600,322	601,741	-12,034	-0,157
K_2GeO_3	127,968	72,674	-1,579	4,902
K_4GeO_4	206,738	80,149	-1,89	11,227
$\text{K}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$	177,166	137,873	-2,847	3,479
$\text{K}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$	334,706	152,823	-3,469	16,129

Необходимо отметить, что при расчете значений коэффициентов в уравнении теплоемкости выборка для ионов Ge^{4+} ограничена двумя соединениями [298] (для сравнения, частота присутствия ионов Si^{4+} в соединениях равна 79). Действительно, как отмечают авторы, расчетная зависимость теплоемкости GeO_2 от температуры сильно отличается от литературных данных (рисунок 6.1) – при температуре 1400 К разница составляет около 69 %.

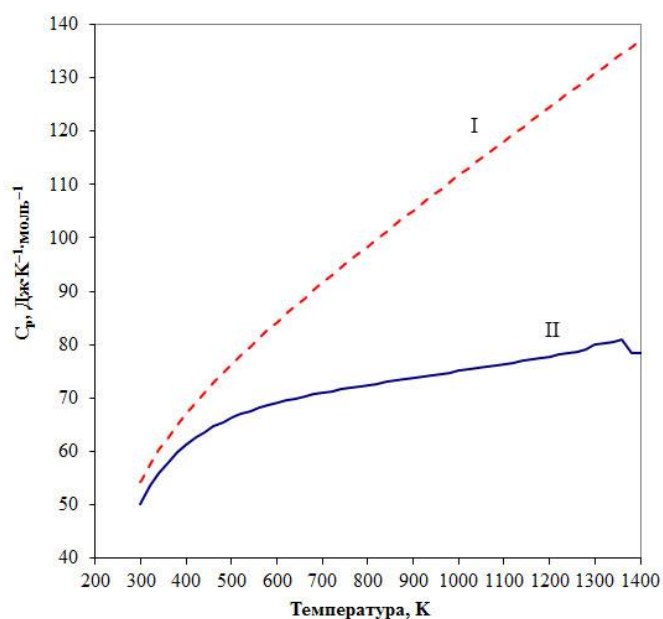


Рис. 6.1. Зависимость теплоемкости $\text{GeO}_{2(\text{к})}$ от температуры (I) - согласно уравнению (2) и (II) – рассчитанная из справочных данных [293].

Сопоставление результатов расчета теплоемкости кристаллических германатов двумя различными методами показано в таблице 6.4, из которой видно, что, несмотря на небольшое количество исходных данных по германатам для метода ионных инкрементов, значения C_p° (298,15 К) достаточно близки. Кроме того, из-за различия между значениями стандартной теплоемкости оксида германия при 298 К, рассчитанной по инкрементам из [298] и приведенной в [293], с целью согласования данных в данной работе была введена поправка для коэффициента a . Из таблицы 4 видно, что данные, рассчитанные регрессионным методом по оксидам,

показывают меньшее отклонение от экспериментальных [293], поэтому поправка проведена таким образом, чтобы значения $C_p^\circ(298,15 \text{ K})$, оцениваемое по инкрементной схеме по ионами, совпадало с рассчитанным значением, полученным регрессионным методом по оксидам.

Таблица 6.4.

Сравнение расчетных и литературных данных $C_p^\circ(298,15 \text{ K})$ для щелочных германатов.

Соединение	$C_p^\circ(298,15 \text{ K})$, $\text{Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$			Поправка коэффициента а
	Данные [293]	Регрессия по оксидам [254]	Регрессия по ионам [298]	
$\text{Li}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$	—	470,14	503,85	-33,71
$\text{Li}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$	—	576,56	627,98	-51,42
Li_2GeO_3	$101,8 \pm 0,42$	106,42	124,13	-17,71
Li_4GeO_4	—	160,87	194,01	-33,14
$\text{Li}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$	—	158,38	178,37	-19,99
$\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$	—	267,29	318,14	-50,85
$\text{Na}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$	—	484,14	491,95	-7,81
$\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$	—	604,55	604,17	0,38
Na_2GeO_3	$121,8 \pm 0,42$	120,41	112,23	8,18
Na_4GeO_4	—	188,87	170,20	18,67
$\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$	—	172,38	166,47	5,91
$\text{Na}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$	—	309,28	282,43	26,85
$\text{K}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$	—	492,19	512,03	-19,84
$\text{K}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$	—	620,66	644,34	-23,68
K_2GeO_3	$129,1 \pm 0,42$	128,47	132,31	-3,84
K_4GeO_4	—	204,97	210,37	-5,4
$\text{K}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$	—	180,43	186,55	-6,12
$\text{K}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$	—	333,44	342,68	-9,24

Используя оцененные регрессией из оксидов значения термодинамических функций германатов (таблица 6.1) и коэффициенты для $C_p^\circ(T)$, рассчитанные из инкрементов [298] (таблица 6.3) с учетом коэффициентов из таблицы 6.4, были получены характеристики щелочных германатов при 1373 K (таблица 6.5). Полученные значения были использованы в качестве входящих данных для построения модели стекол при 298 K и расплавов при 1373 K с последующей корректировкой.

Таблица 6.5.

Расчет термодинамических функций щелочных германатов при температуре 1373 К.

Соединение	$S^\circ (1373 \text{ K}),$ $\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\Delta_f H^\circ (1373 \text{ K}),$ $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$C_p^\circ (1373 \text{ K}),$ $\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\Delta_f G^\circ (1373 \text{ K}),$ $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
$\text{Li}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$	1606	-4798	1160	-6392
$\text{Li}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$	1936	-5941	1388	-7870
Li_2GeO_3	330	-1143	228	-1478
Li_4GeO_4	478	-1763	323	-2253
$\text{Li}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$	512	-1665	361	-2180
$\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$	808	-2906	551	-3731
$\text{Na}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$	1677	-4656	1184	-6334
$\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$	2078	-5656	1437	-7753
Na_2GeO_3	401	-1000	253	-1419
Na_4GeO_4	620	-1478	373	-2136
$\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$	583	-1523	386	-2121
$\text{Na}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$	1020	-2479	626	-3555
$\text{K}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$	1706	-4653	1164	-6362
$\text{K}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$	2135	-5651	1396	-7810
K_2GeO_3	429	-998	232	-1448
K_4GeO_4	677	-1473	332	-2193
$\text{K}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$	612	-1520	365	-2150
$\text{K}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$	1106	-2471	564	-3641

Физико-химическое моделирование стекол и расплавов щелочно-германатных систем проводилось с использованием программного комплекса «Селектор-С» на основе метода, разработанного для силикатных систем (см. Главу 5). Для формирования моделей германатных систем было рассмотрено влияние химического состава (соотношения $\text{GeO}_2/\text{M}_2\text{O}$) и температуры на состав расплава, а именно распределение структурных единиц. Химический состав менялся от чистого GeO_2 до метагерманата (50 мол. % M_2O), температурный диапазон задавался от 25 до 1500 °С. Результаты моделирования представляются в виде данных, которых достаточно для полной характеристики системы при выбранных параметрах. На рисунке 6.2 показан пример расчета состава и свойств калиевогерманатной системы в зависимости от состава.

Variant	19							
Temperature, C	1100.00	G, cal	-17840076					
Pressure, bar	1.00	H, cal	-9664057					
Volume, cm ³	0.000000e+00	S, cal/K	7184.316					
Mass, kg	10.273	U, cal	-9664057	Cp, cal	10541.28			
NU = 1.000 KSI =	0.000							
Substance in reaction								
GeO2	82.0000000000							
K2O	18.0000000000							
Phase parameters:								
name phase	volume, cm ³	mole quantity	mass, g	density, g/cm ³	weight %			
General	0.000000e+00	8.200000e+01	10273.3652	0.000000e+00	100.00000			
Independent components:								
chemical composition	disparity balance mass	dual solution	chemical potential					
Ge	82.00000000	-3.5009e-08	-127.98331	-349229				
K	36.00000000	4.1224e-08	-69.49469	-189631				
O	182.00000000	1.0533e-06	35.48640	96832				
Dependent components:								
	gT cal/mole	mole quantity	weight %	log mole	coeff. activity	log cf. activ.	ln activity	
General								
K.25GeO2.125	-190869	3.103122496188e+01	35.15	1.492	1.0000	0.000	-0.972	
K.4444GeO2.2222	-218321	1.233350529918e+01	15.07	1.091	1.0000	0.000	-1.894	
K2GeO3	-437995	3.942003658060e-03	0.01	-2.404	1.0000	0.000	-9.943	
KGeO2.5	-296780	2.275329990195e+01	33.60	1.357	1.0000	0.000	-1.282	
GeO2	-155565	1.587802796834e+01	16.17	1.201	1.0000	0.000	-1.642	
NoNameModel HG 0								
Variant	20							
Temperature, C	1100.00	G, cal	-17966228					
Pressure, bar	1.00	H, cal	-9546683					
Volume, cm ³	0.000000e+00	S, cal/K	7362.359					
Mass, kg	10.263	U, cal	-9546683	Cp, cal	10917.21			
NU = 1.000 KSI =	0.000							
Substance in reaction								
GeO2	81.0000000000							
K2O	19.0000000000							

Рисунок 6.2. Результаты расчета состава системы K₂O-GeO₂ в зависимости от состава при 1100 °C.

Ранее, структура литиевых, натриевых и калиевых германатных стекол и расплавов была изучена методом спектроскопии комбинационного рассеяния при температурах от 20 до 1100 °C, результаты представлены в Главе 4. Полученные результаты позволили провести корректировку физико-химических моделей германатных систем с учетом экспериментальных данных. Полагая, что структура стекол подобна структуре переохлажденных расплавов и учитывая все температурные точки, в базу данных щелочно-германатных расплавов введены поправки. Методика, применяемая на данном этапе моделирования, подробно описана в работах Чудненко К.В. [149]. По сути, процесс коррекции физико-химической модели сводится к определению свободной энергии образования Гиббса равновесных

структурных единиц исходя из аналитического состава стекла или расплава через функции g_i (см. уравнение (1.26)). В результате корректировки физико-химических моделей были получены новые термодинамические характеристики структурных единиц, учитываемых при формировании моделей систем.

Необходимо отметить, что германатные системы ведут себя подобно силикатным в области составов более чем ~ 30 мол. % оксида щелочи, что подтверждается результатами спектроскопии комбинационного рассеяния (см. Главу 4). Равновесие в силикатных стеклах и расплавах состава 33 мол. % M_2O описывается реакцией:



при $n = 3$. Дальнейшее увеличение содержания оксида щелочного катиона приводит к деполимеризации сетки и равновесие в системе при 50 и 60 мол. % M_2O может быть описано реакцией (6.12) при $n = 2$ и 1, соответственно. Однако, для описания структуры стекол и расплавов, содержащих менее 30 мол. % M_2O , а также происходящих в них процессов, данных реакций недостаточно, поскольку они не учитывают образования пяти- и шестикоординированных атомов германия, существование которых предполагается исходя из экспериментальных данных и расчетов из первых принципов (см. Главу 1).

6.2. Физико-химическое моделирование структуры расплавов системы K_2O-GeO_2

Для моделирования структуры расплава системы K_2O-GeO_2 в перечень возможных зависимых компонентов были включены GeO_2 , $KGeO_{2.5}$, K_2GeO_3 , $K_3GeO_{3.5}$ и K_4GeO_4 , соответствующие тетраэдрическим структурным единицам Q^n , а также $K_{0.4444}GeO_{2.2222}$ и $K_{0.25}GeO_{2.125}$, характеризующие структурные элементы, содержащие $^{[5]}Ge$ и $^{[6]}Ge$ в пересчете на один атом германия.

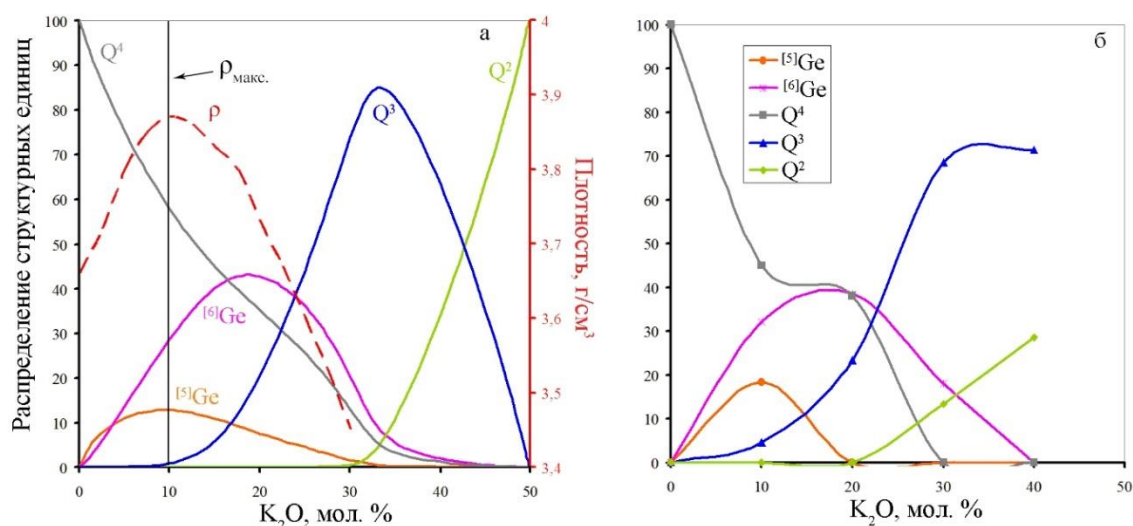


Рисунок 6.3. Распределение структурных единиц из результатов физико-химического моделирования (слева) и из данных колебательной спектроскопии (справа) в системе K_2O-GeO_2 при 25 °C. Пунктирной красной линией приведены значения плотности [300].

На рисунке 6.3 показаны распределения структурных единиц, рассчитанные при 25 °C в системе K_2O-GeO_2 по результатам моделирования (а) в сопоставлении с данными, полученными из спектроскопии комбинационного рассеяния стекол (б). Красным пунктиром показана зависимость плотности стекол от состава согласно экспериментальным данным [300], иллюстрирующая «германтную аномалию». Точка перегиба на кривой, характеризующей плотности калиевогерманатных стекол, соответствует содержанию оксида калия около 10 мол. %. Из рассчитанного распределения структурных единиц видно, что при добавлении оксида калия к GeO_2 наблюдается образование пяти-координированных $[^5]Ge$ и шестикоординированных $[^6]Ge$ атомов германия с одновременным уменьшением содержания Q^4 -тетраэдров, что может быть описано реакциями (6.13–6.14).



Содержание пятикоординированных атомов германия достигает своего максимального значения в области составов 11 мол. % K_2O , что на фазовой диаграмме соответствует области кристаллизации соединения стехиометрического состава $K_2Ge_8O_{17}$. Одновременно с этим, данная область характеризуется появлением в составе структурных единиц Q^3 , что соответствует разрыву германиево-кислородной сетки с образованием немостиковых атомов кислорода. Данные спектроскопии комбинационного рассеяния (рисунок 6.2 (б)) согласуются с данными, полученными в модели, за исключением наличия Q^3 -единиц по данным спектроскопии, и их отсутствия по данным моделирования в стекле состава 10KG. Учитывая величину погрешности расчета распределения из спектров КР, равную 5%, интенсивность полосы НЗ, которая используется в числе прочих для разложения спектра КР стекла 10KG и характерна для колебания Q^3 -единиц (рисунок 4.4 в Главе 4), минимальна и растет при дальнейшем увеличении содержания щелочного катиона. Интересно, что на фоне роста количества немостиковых атомов кислорода, также наблюдается и рост содержания шестикоординированных атомов германия вплоть до содержания 18 мол. % K_2O . Логично предположить, что увеличение координационного числа атома германия должно сопровождаться увеличением плотности стекла, однако исследования влияния состава стекла на плотность [300] демонстрируют уменьшение плотности в этой области составов вплоть до значений, характерных для плотности стеклообразного GeO_2 .

Экспериментальные данные, полученные из спектроскопии комбинационного рассеяния показывают, что стекло состава 20 мол. % оксида калия характеризуется максимальной суммарной интенсивностью полос, соответствующих колебаниям шестикоординированных атомов германия (рисунок 6.3б). Расчетные данные несколько завышены по отношению к экспериментальным для максимального количества структурных единиц Q^3 , однако общее поведение структуры в зависимости от состава совпадает: в области около 30 мол. % K_2O появляются цепочечные

структурные единицы Q^2 на фоне уменьшения содержания тетраэдров типа Q^3 . При этом структурные единицы Q^4 , формирующие непрерывную сетку, практически исчезают, а количество шестикоординированного атома германия стремительно уменьшается с увеличением соотношения K_2O/GeO_2 .

На рисунке 6.4 приведено сопоставление результатов моделирования распределения структурных единиц системы K_2O-GeO_2 по результатам расчета (а) и эксперимента (б) для расплавов при 1100 °С. Можно заметить, что общая тенденция образования высококоординированных атомов германия и структурных единиц с увеличением содержания катиона-модификатора в расплаве аналогична той, что можно наблюдать в стеклах.

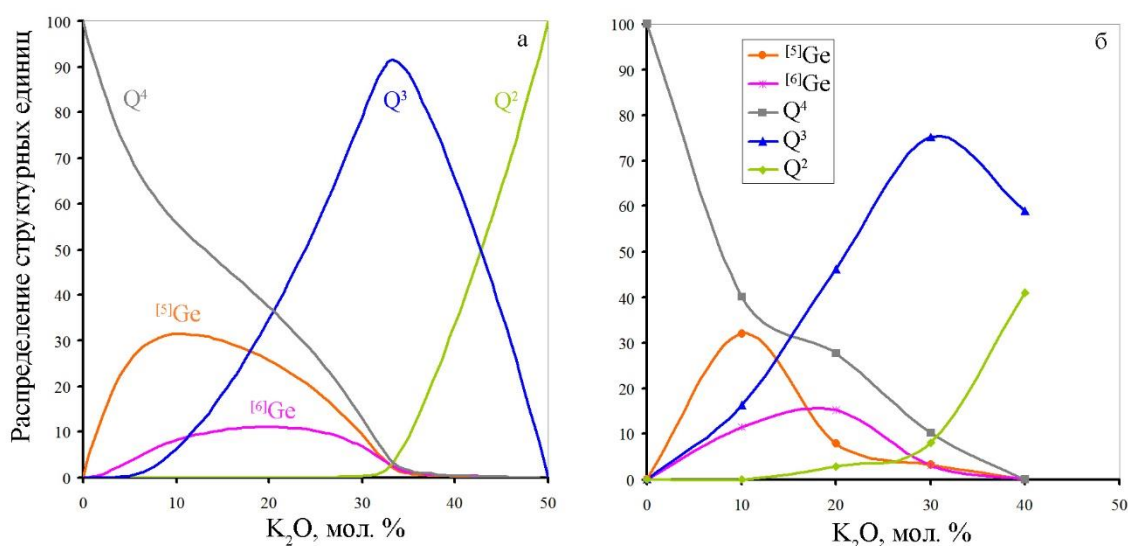


Рисунок 6.4. Распределение структурных единиц из результатов физико-химического моделирования (слева) и из данных колебательной спектроскопии (справа) в системе K_2O-GeO_2 при 1100 °С.

Переход $[^4]Ge \rightarrow [^5]Ge \rightarrow [^6]Ge$ происходит при добавлении K_2O к оксиду германия, однако очевидно, что в расплавах состава до 20 мол. % оксида калия среди высококоординированных атомов германия преобладают пятикоординированные. Это соответствует результатам разложения низкочастотной области спектра КР расплава состава 10KG (Рисунок 4.5 Глава 4).

На рисунке 6.5. продемонстрированы зависимости количества структурных единиц от температуры в калиево-германатной системе в составах, идентичных экспериментальным. Можно заметить, что температурные зависимости распределения структурных единиц близки результатам, полученным из спектроскопии КР. Так, в калиево-германатном расплаве наблюдается повышенное содержание Q^3 -единиц, что свидетельствует о происходящей деполимеризации расплава при нагревании. Увеличение интенсивности полосы Q^3 при разложении высокочастотной области спектров КР стекол по сравнению с расплавами составов 10КГ и 20КГ (Рисунки 4.4 и 4.6 Глава 4), а также сопоставление результатов моделирования при разных температурах (Рисунок 6.5) подтверждают данный вывод. Кроме того, очевидно, что с увеличением температуры происходит перераспределение между структурными единицами, которое можно описать сдвигом равновесия реакции (6.15) в сторону образования пятикоординированных атомов германия $^{[5]}Ge$ и структурных единиц Q^3 .



Исходя из результатов моделирования системы K_2O-GeO_2 можно заметить, что разрыв связей $Ge-O-Ge$ с образованием немостиковых атомов кислорода происходит при меньших содержаниях катиона-модификатора в расплавах, чем в стеклах. Кроме того, появление структурных единиц Q^3 , происходит на фоне роста содержания как пяти-, так и шестикоординированных атомов германия в расплаве. Подобные процессы должны оказывать влияние на зависимость плотности расплава не только от состава, но и от температуры. Можно предположить, что максимум проявления «германатной аномалии» будет смещаться с ростом температуры в сторону малощелочных составов в связи с появлением немостиковых атомов кислорода в области до 10 мол. % K_2O .

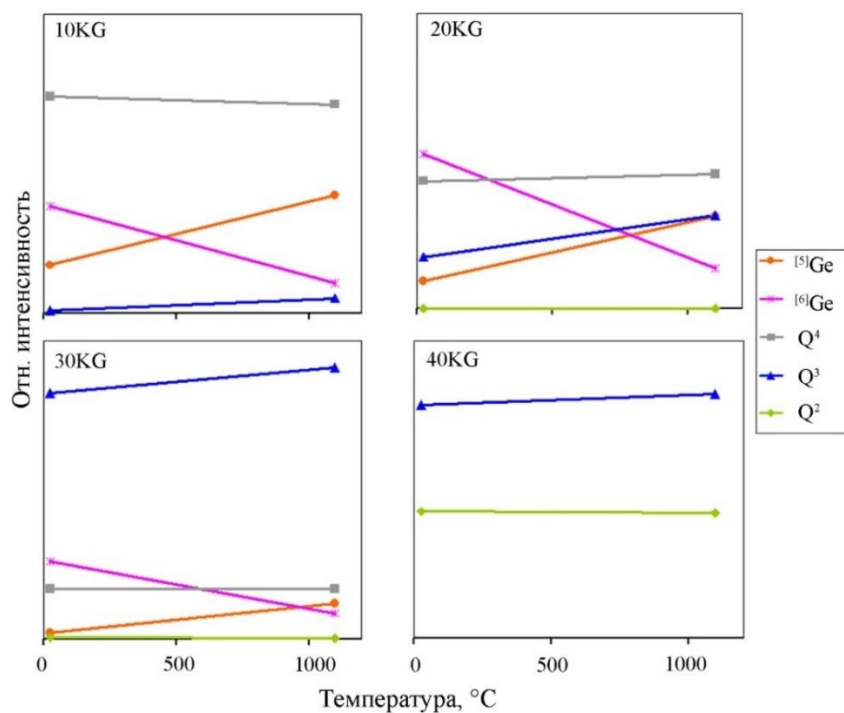


Рисунок 6.5. Зависимости распределения структурных единиц в зависимости от температуры в расплавах составов 10KG, 20KG, 30KG и 40KG.

6.3. Физико-химическое моделирование структуры расплавов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$

При исследовании структуры системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ методом физико-химического моделирования при 20 °C (рисунок 6.6) можно определить ее качественное подобие калиево-германатной системе.

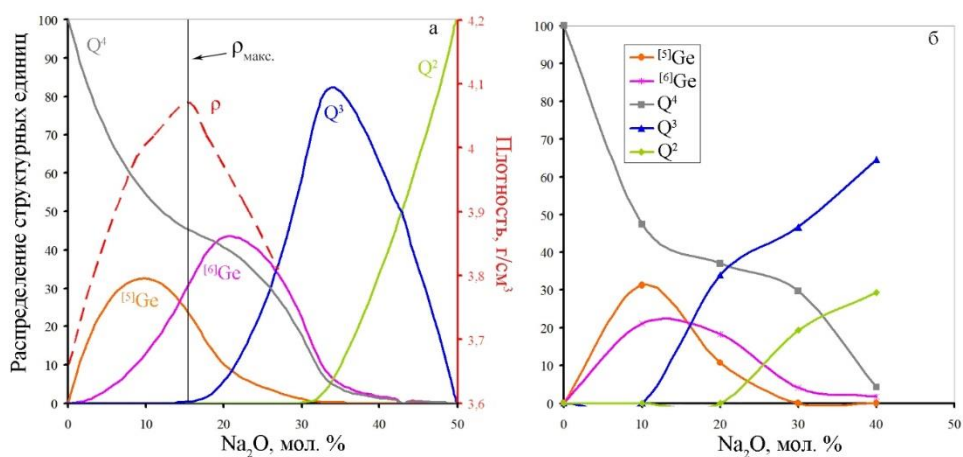


Рисунок 6.6. Распределение структурных единиц из результатов физико-химического моделирования (слева) и из данных колебательной спектроскопии (справа) в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ при 25 °C. Пунктирной красной линией приведены значения плотности [300].

С увеличением содержания натрия в стекле наблюдается закономерное перераспределение структурных единиц между собой, которое приводит к уплотнению сетки. Сначала наблюдается образование пятикоординированных атомов германия, количество которых превосходит содержание $^{[6]}\text{Ge}$ в области составов до ~ 15 мол. % Na_2O . После достижения максимума плотности наблюдается разрыхление германиево-кислородной сетки. Точка перегиба по данным [300] наблюдается при 15 мол. % Na_2O , тогда как из результатов моделирования эта область характеризуется все еще растущим, вплоть до 18 мол. % Na_2O , содержанием $^{[6]}\text{Ge}$ -единиц. Начало появления тетраэдров с одним немостиковым атомом кислорода также совпадает с областью составов около 15 мол. % Na_2O , что закономерно наталкивает на мысль о связи максимума плотности стекол и началом разрыва связей Ge-O-Ge . Экспериментально также установлено, что в стекле состава 10NG нет структурных единиц, содержащих немостиковые атомы кислорода, тогда как в высокочастотной области спектра КР стекла 20NG выделяется достаточно интенсивная полоса, характерная для колебания Q^3 -единиц (рисунок 4.11 Глава 4).

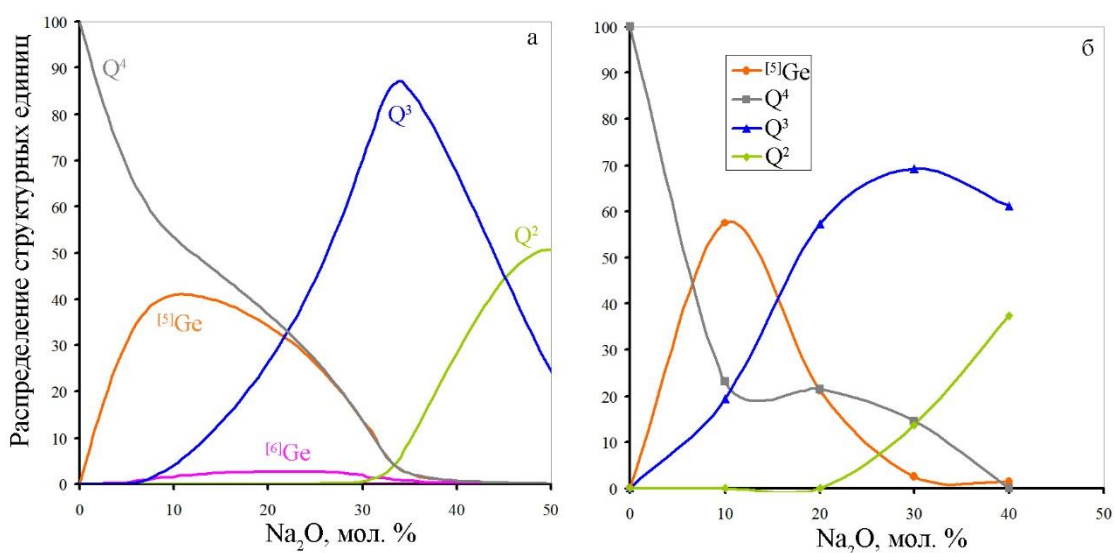


Рисунок 6.7. Распределение структурных единиц из результатов физико-химического моделирования (слева) и из данных колебательной спектроскопии (справа) в системе $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2$ при 1100°C .

На рисунке 6.7 приведено сопоставление результатов физико-химического моделирования (а) распределения структурных единиц системы $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2$ с результатами, определенными экспериментально (б) для расплавов при 1100 °С. На рисунке 6.8 показаны температурные зависимости относительных содержаний единиц каждого структурного типа. Очевидно, что при увеличении температуры в системе $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2$, содержащей 20 мол. % оксида щелочного катиона, наблюдаются значительные увеличение количества структурных единиц Q^3 и уменьшение содержания шестикоординированных атомов германия $^{[6]}\text{Ge}$, по сравнению с данными для стекол состава 20NG, что может означать сдвиг равновесия реакции (6.15) вправо. Результаты сопоставимы с экспериментальными результатами, приведенными на рисунке 4.15 в Главе 4. Кроме того, сопоставление с результатами спектроскопии КР, показывает, что в разложении низкочастотных областей спектров расплавов составов 10NG, 20NG, 30NG и 40NG и вовсе нет полос, характерных для колебания шестикоординированных атомов германия. Таким образом, увеличение температуры оказывает значительное влияние на структуру расплава. Отсутствие шестикоординированных атомов германия в расплаве $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2$ приводит к появлению структурных единиц Q^3 на фоне перехода части четырехкоординированных атомов германия в пятикоординированные даже при добавлении небольшого количества оксида натрия. При этом, равновесие между структурными единицами в системе будет регулироваться согласно реакции диспропорционирования:



Учитывая, что плотность щелочно-германатных стекол и расплавов зависит не только от количества высококоординированных атомов германия, как это показано для системы $\text{K}_2\text{O-GeO}_2$, можно предположить, что в расплаве системы $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2$ «германатная аномалия» не будет проявляться, либо будет слабо выражена и заметна при очень низких содержаниях оксида

натрия. Вывод хоть и очевиден, но должен быть впоследствии проверен экспериментально, так как данная работа ограничена количеством экспериментальных точек и результаты по структуре расплава состава до 10 мол. % Na_2O выглядят неполными. В литературе не было найдено подобных исследований по расплавам, исключение составляют литиево-германатные расплавы состава мета-, пиро- и ортогерманата [301], но данные композиционные области не характерны для проявления «германатной аномалии», поэтому не дают возможности проверить предположение. Тем не менее, изучение зависимости физико-химических свойств расплавов малощелочных составов может быть актуально в связи с необходимостью прогнозирования поведения расплавов в магматических условиях, исследование которых напрямую невозможно.

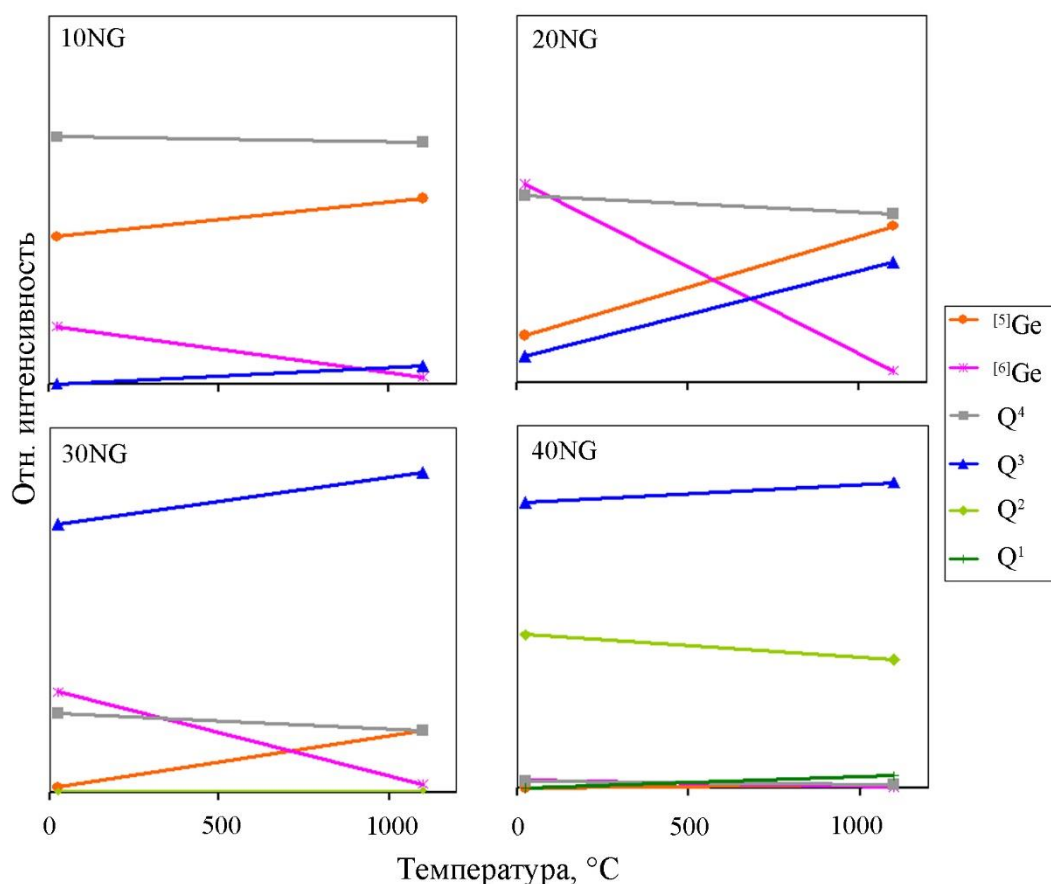


Рисунок 6.8. Зависимости распределения структурных единиц в зависимости от температуры в расплавах составов 10NG, 20NG, 30NG и 40NG.

6.4. Физико-химическое моделирование структуры расплавов системы $\text{Li}_2\text{O-GeO}_2$

Физико-химическая модель литиевогермнатного расплава сформирована исходя из тех же принципов, что и модели предыдущих щелочно-германатных систем. На рисунке 6.9 приведено сопоставление результатов расчета распределения структурных единиц по результатам моделирования (а) и эксперимента (б) для системы $\text{Li}_2\text{O-GeO}_2$ при 25 °С.

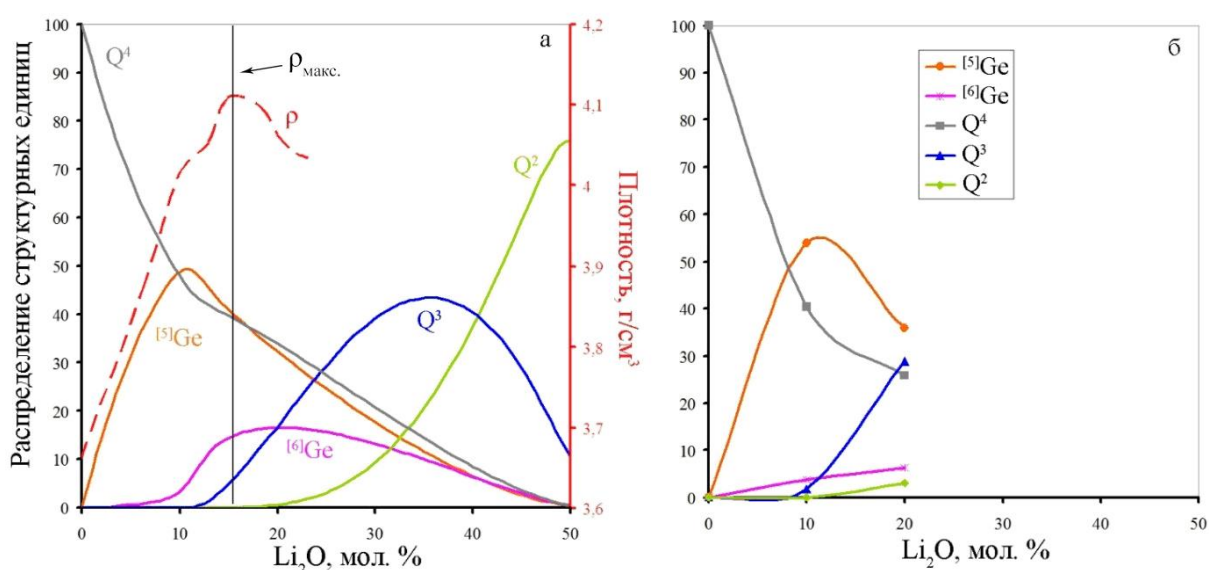


Рисунок 6.9. Распределение структурных единиц из результатов физико-химического моделирования (слева) и из данных колебательной спектроскопии (справа) в системе $\text{Li}_2\text{O-GeO}_2$ при 25 °С. Пунктирной красной линией приведены значения плотности [300].

Хотя экспериментальные составы стекол ограничены двумя композиционными точками, 10LG и 20LG, это не мешает отметить явные отличия в распределении структурных единиц от состава для данной системы по сравнению с натриево- и калиево-германатной. Корректировка модели литиево-германатной системы при 25 °С выполнена по двум составам, но поскольку спектры КР получены для расплавов, содержащих до 40 мол. % Li_2O , то в целом на данном этапе этого достаточно для формирования и отработки общей модели. Из сопоставления

экспериментальных и расчетных результатов очевидно, что с увеличением содержания лития в стекле наблюдаются закономерные изменения в германиевокислородной сетке. Уплотнение стекла происходит за счет образования пятикоординированных атомов германия, количество которых значительно превосходит содержание $^{[6]}\text{Ge}$ во всей области существования высококоординированных атомов германия. Исходя из результатов моделирования, количество $^{[5]}\text{Ge}$ достигает своего максимума при добавлении около 11 мол. % оксида лития в систему, а при содержании 18 мол. % оксида-максимума достигает количество $^{[6]}\text{Ge}$. Однако, учитывая данные о плотности стекол, максимальное значение которой достигается в области от 15 мол. % Li_2O [300], становится понятным, что координационное число атомов германия не является единственным фактором, определяющим точку перегиба в зависимости физико-химических свойств германатных стекол от состава. Разрыв сетки начинается из расчетных данных уже при содержании щелочного оксида около 13 мол. % Li_2O , однако, количество структурных единиц Q^4 , образующих полностью полимеризованный каркас настолько велико, что плотность стекла начинает уменьшаться только тогда, когда достигнут максимум содержания шестикоординированных атомов германия и в структуре стекла начинают появляться цепочечные структурные единицы Q^2 . Очевидно, что разрыв связей Ge-O-Ge , происходящий в германиево-кислородной сетке при критическом насыщении ее катионами-модификаторами, начинает происходить до 15 мол. % Li_2O , и усиливается с появлением в стекле структурных единиц Q^2 при ~ 20 мол. % Li_2O в системе. Оба эти процесса – увеличение координационного числа атомов германия и деполимеризация сетки с образованием Q^3 и Q^2 -единиц определяют характер «германатной аномалии» в литиево-германатном стекле. И если для натриево- и калиево-германатных систем можно отметить зависимость положения максимума плотности стекол от начала разрыва связей Ge-O-Ge , то для литиево-германатного стекла, важна как область разрыва сетки с образованием Q^3 -единиц, так и область, в которой

начинается следующий этап деполимеризации сетки – появление Q^2 -единиц. Это закономерное следствие того, что в стекле формируется незначительное количество $^{[6]}\text{Ge}$ -содержащих структурных единиц, которые, судя по экспериментальным данным, и вовсе не проявляются в расплавах (рисунок 6.10).

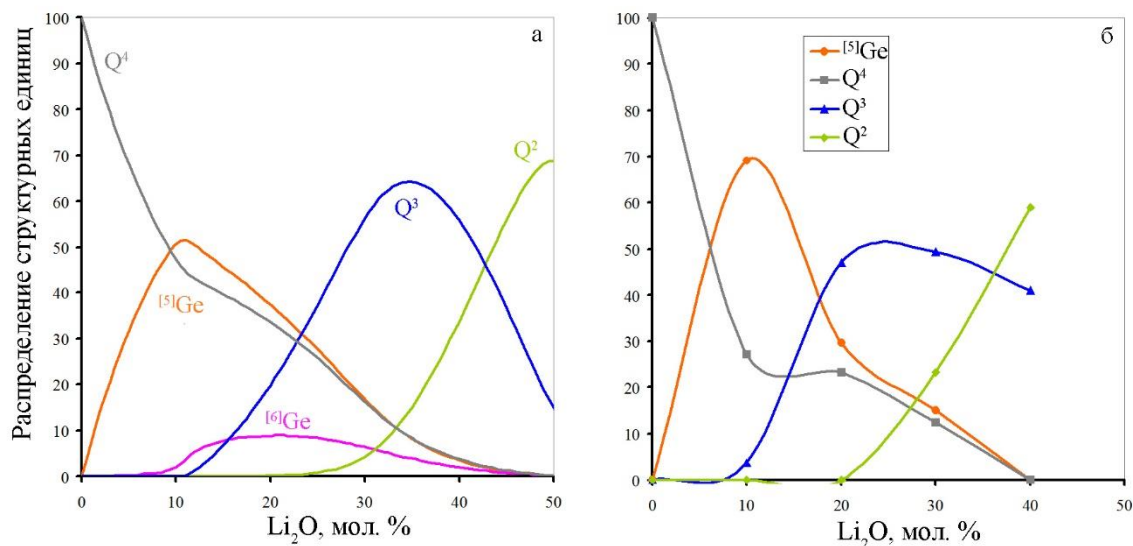


Рисунок 6.10. Распределение структурных единиц из результатов физико-химического моделирования (слева) и из данных колебательной спектроскопии (справа) в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ при 1100°C .

Результаты физико-химического моделирования структуры расплава литиево-германатной системы несколько отличаются от экспериментальных данных, что, вероятно, связано с ограниченным количеством экспериментальных точек в литиево-германатной системе и закономерной неполнотой поправок термодинамических характеристик в базе данных литиево-германатных структурных единиц по итогам корректировки физико-химических моделей. В связи с этим, наблюдается появление шестикоординированного атома германия в расплаве состава 20LG на фоне отсутствия полос, характерных для колебания связей $^{[6]}\text{Ge}$ в спектре соответствующего расплава (рисунок 4.20 Глава 4). В остальном можно отметить хорошую сходимость результатов эксперимента и модели: температурные зависимости распределения позволяют определить

направленность реакций, протекающих в системе при плавлении. Так, с ростом температуры наблюдается переход $^{[6]}\text{Ge} \rightarrow ^{[5]}\text{Ge}$, что подтверждается результатами разложения спектров КР стекла и расплава состава 10LG на суперпозицию линий. Интенсивность полосы L2 увеличиваются при переходе стекло $\rightarrow$ расплав, тогда как полоса L8 – исчезает (рисунок 4.23 Глава 4). Подобное поведение можно описать сдвигом равновесия реакции (6.15) вправо. Область составов около 20 мол. % Li_2O характеризуется также уменьшением количества шестикоординированных атомов германия с одновременным ростом количества структурных единиц Q^3 при плавлении, что можно описать смещением равновесия обеих реакций (6.15) и (6.16) в правую сторону.

Таким образом, в расплаве системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ во всем диапазоне изученных составов высококоординированные атомы германия представлены преимущественно $^{[5]}\text{Ge}$, что в значительной степени отличает ее от натриево- и калиево-германатной систем. При остывании расплава в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ наблюдается уменьшение содержания пятикоординированных атомов германия, происходящее на фоне увеличения количества $^{[6]}\text{Ge}$ (Рисунок 6.11).

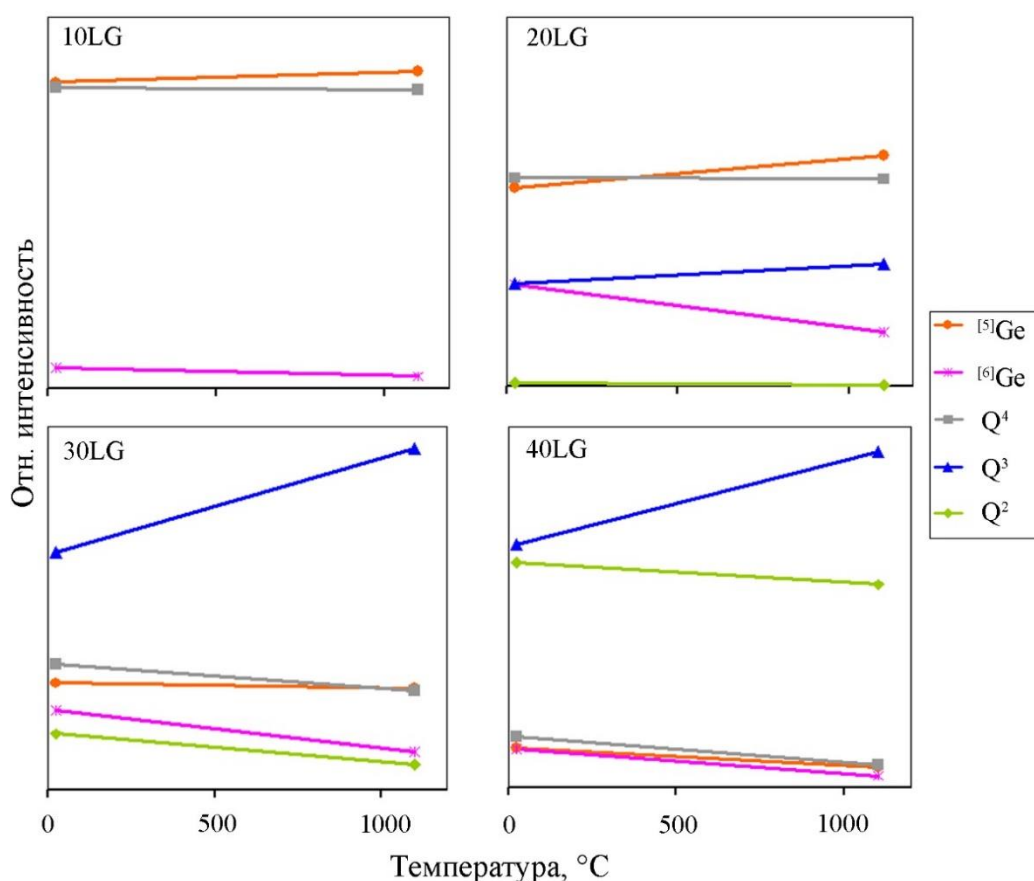


Рисунок 6.11. Зависимости распределения структурных единиц от температуры в литиево-германатных расплавах составов 10LG, 20LG, 30LG и 40LG.

При содержании оксида лития более 20 мол. % Li_2O охлаждение системы приводит к резкому сокращению содержания единиц Q^3 и увеличению остальных, присутствующих в расплаве, компонентов. Такое поведение германатного расплава, содержащего в качестве катиона-модификатора литий, подобно смещению равновесия реакции (5.1) в силикатном расплаве состава 33LS при стекловании (Рисунок 5.14 Глава 5). Полученные данные методом термодинамического моделирования совпадают с результатами спектроскопических исследований, представленных в Главе 3.

С помощью полученного метода моделирования щелочно-германатного расплава удобно описать зависимость структуры не только в зависимости от состава и температуры, но и от типа катиона-модификатора. На рисунках 6.12–6.15 представлены рассчитанные распределения

структурных единиц в зависимости от типа катиона-модификатора в сопоставлении с экспериментальными данными.

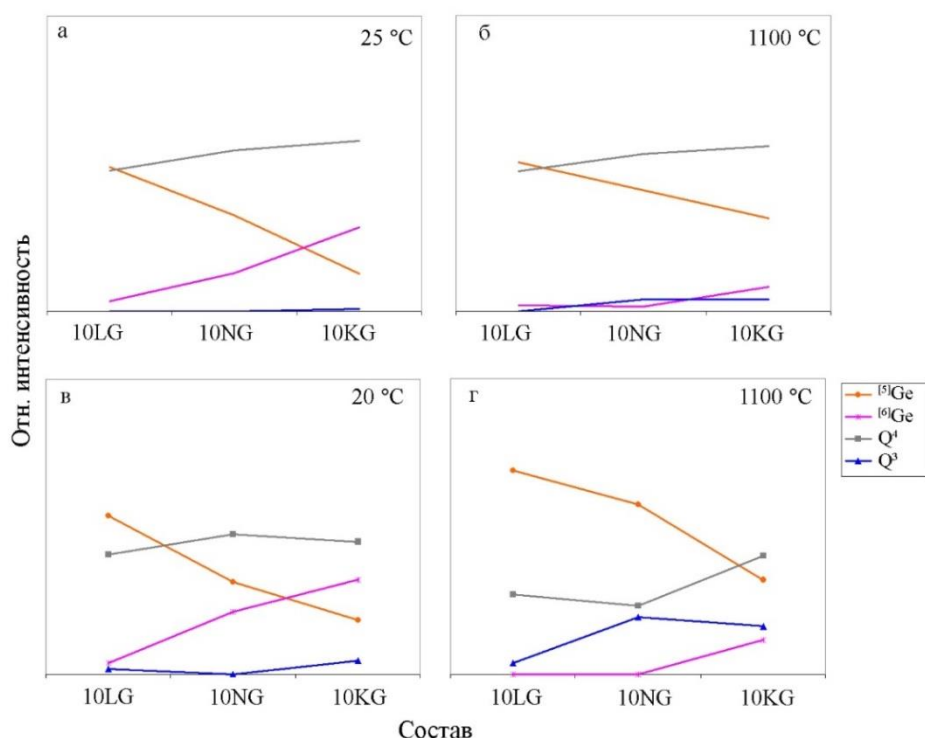


Рисунок 6.12. Распределение структурных единиц в стеклах (слева) и расплавах (справа) по данным физико-химического моделирования (а, б) и колебательной спектроскопии (в, г) в системе 10M90G в зависимости от типа катиона-модификатора.

Для малощелочной области наиболее заметна зависимость координационного числа атома германия от типа катиона-модификатора. Максимальные количества пятикоординированного атома германия наблюдаются в стеклах и расплавах, содержащих литий, тогда как количество шестикоординированного атома германия возрастает в ряду $10\text{Li} \rightarrow 10\text{Na} \rightarrow 10\text{K}$ (Рисунок 6.12). Аналогично ведут себя стекла, содержащие 20 мол. % оксида щелочного катиона, тогда как для расплавов данного состава эта зависимость менее выражена (Рисунок 6.13).

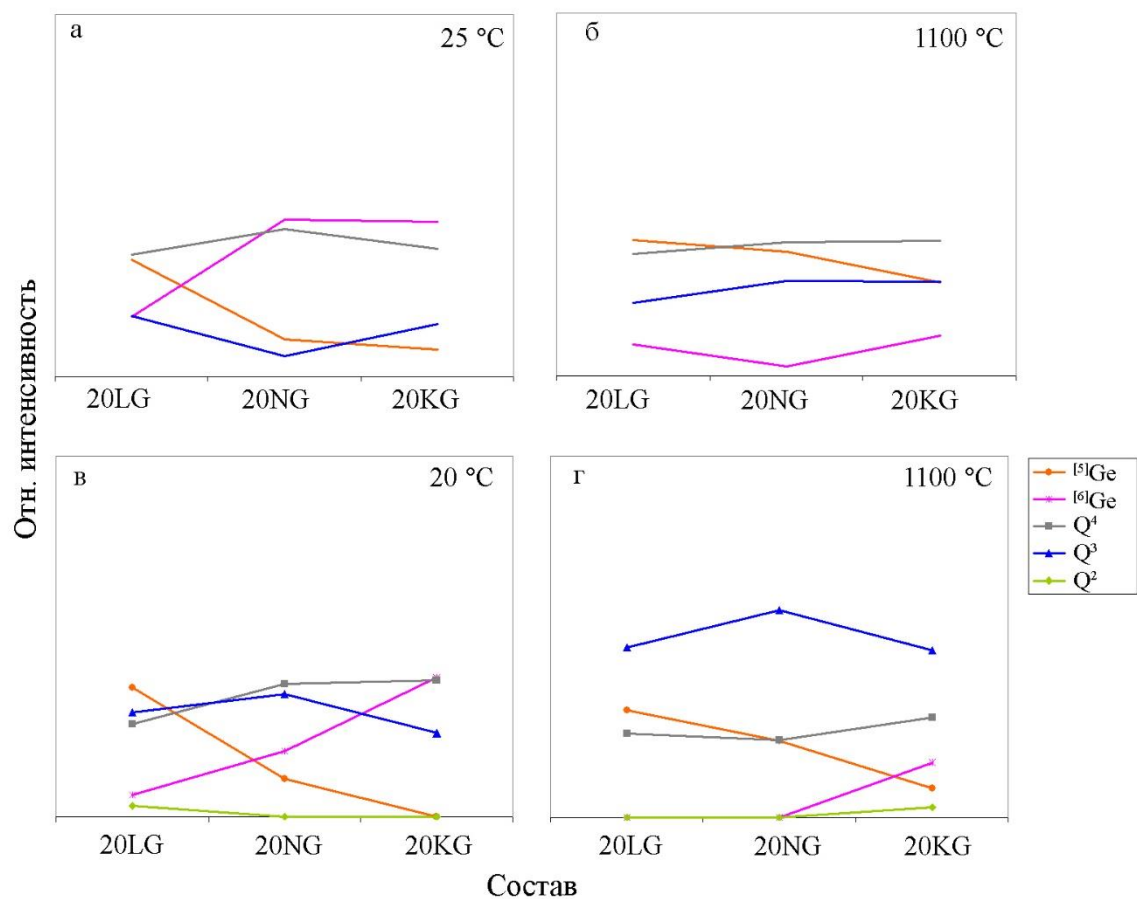


Рисунок 6.13. Распределение структурных единиц в стеклах (слева) и расплавах (справа) по данным физико-химического моделирования (а, б) и колебательной спектроскопии (в, г) в системе 20M80G в зависимости от типа катиона.

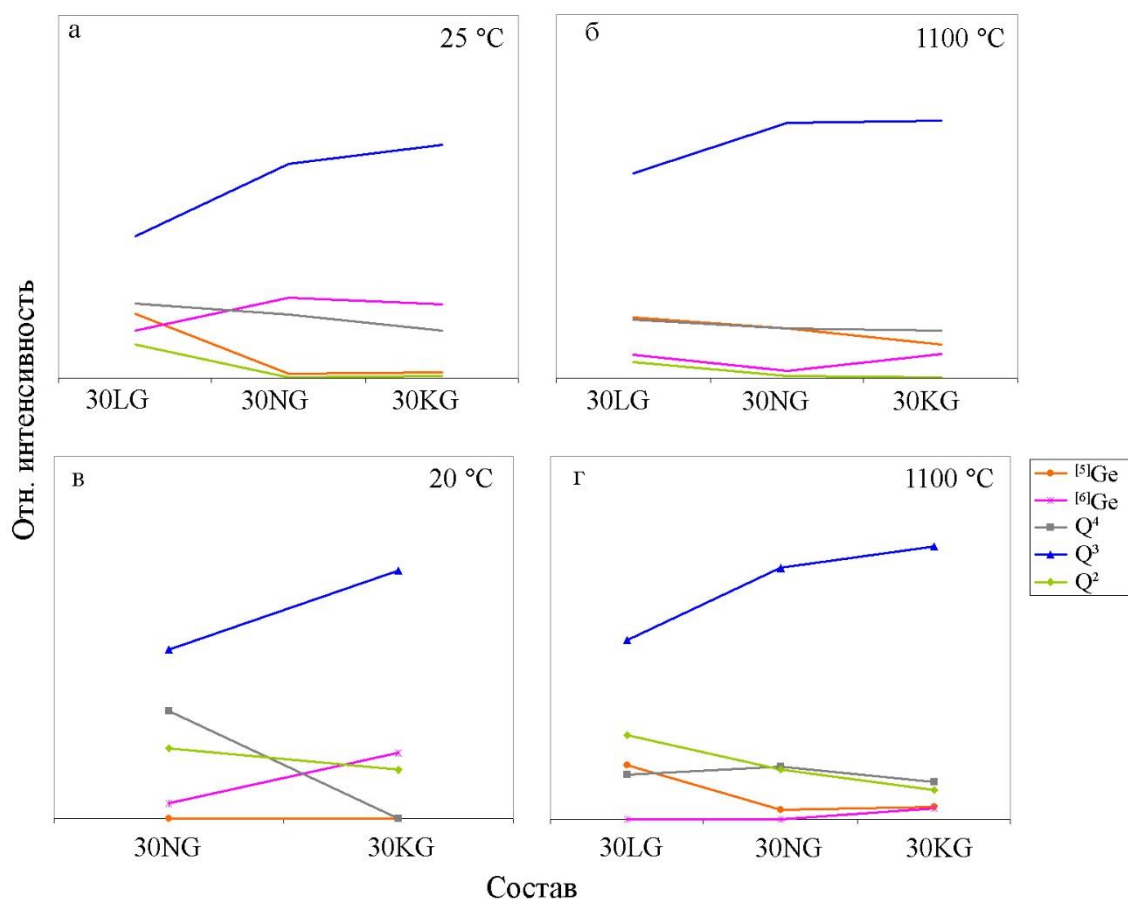


Рисунок 6.14. Распределение структурных единиц в стеклах (слева) и расплавах (справа) по данным физико-химического моделирования (а, б) и колебательной спектроскопии (в, г) в системе 30M70G в зависимости от типа катиона.

Можно отметить, что при содержании оксида щелочного металла более чем 20 мол. % поведение в германатных стеклах и расплавах становится схожим с силикатной системой, несмотря на наличие высококоординированных атомов германия. Максимальное количество тетраэдрических структурных единиц с одним немостиковым атомом кислорода наблюдается в калиевой системе. Тогда как для литиево-силикатной системы было отмечено минимальное количество Q^3 -единиц и увеличенное содержание Q^2 -единиц, по сравнению с натриево- и калиево-силикатными стеклами и расплавами (рисунки 6.14 и 6.15).

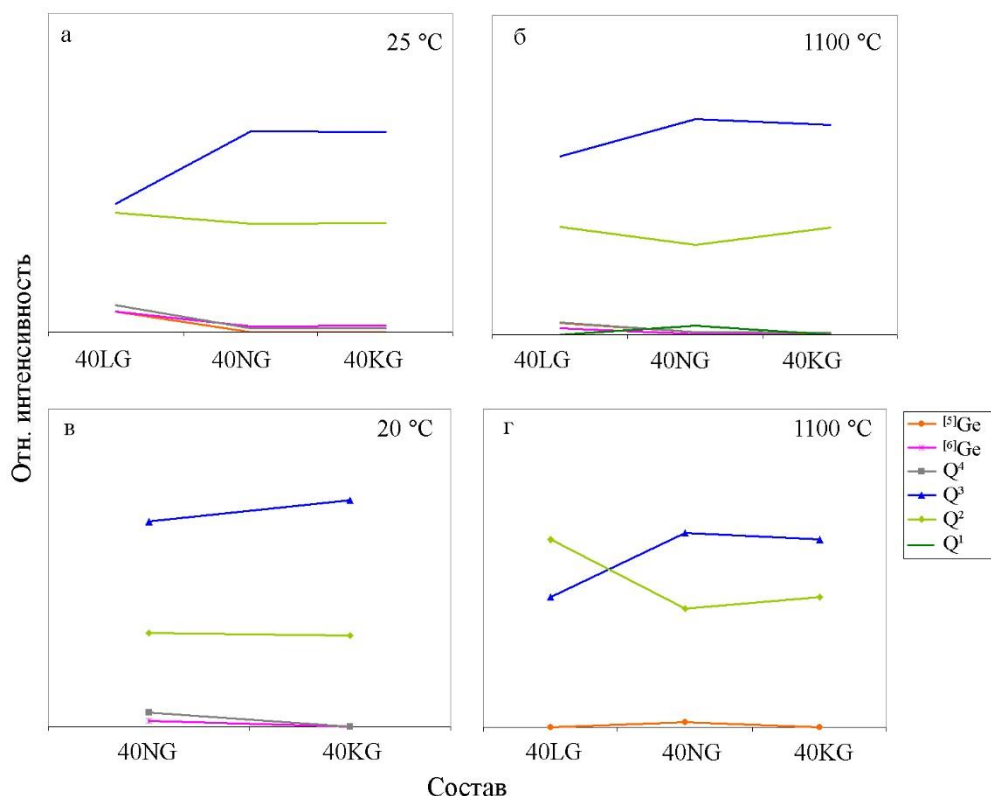


Рисунок 6.15. Распределение структурных единиц в стеклах (слева) и расплавах (справа) по данным физико-химического моделирования (а, б) и колебательной спектроскопии (в, г) в системе 40M60G в зависимости от типа катиона.

Важным следствием проведенного физико-химического моделирования расплавов является структурная модель германатной системы, которая способна объяснить особенности изменения физико-химических свойств и спрогнозировать строение и свойства системы в широком диапазоне составов при различных температурах. На рисунке 6.16 проведено сопоставление моделей из литературных данных, опубликованных недавно [146, 300] с результатами моделирования и спектроскопии КР калиево-германатной системы из этой работы. Можно отметить, что Welch с соавторами не учитывают возможность образования пятикоординированных атомов германия, обосновывая это ненадежностью экспериментальных данных. С одной стороны, авторы говорят, что существует большая трудность в определении количества структурных единиц GeO_5 по сравнению с GeO_6 из данных нейтронной и рентгеновской дифракции [85, 91]. Хэннон и др., в своей работе [147] попытался выделить эти единицы, применив модель Райта

[302], которая ранее использовалась для прогнозирования координации бора в боратных системах, в которых также существует аномалия. В итоге авторы обнаружили, что в цезиевогерманатной системе наиболее распространенными являются единицы GeO_5 , чем GeO_6 , и кроме того, GeO_5 вносит наибольший вклад в проявление аномальных изменений. С другой стороны, Welch и соавторы используют для расчетов иную модель, предложенную для щелочно-германатной системы Киченски и др. [300], которые объединили существующую щелочно-силикатную модель с результатами, полученными Джайном и др. для германатов рубидия [303, 304]. В своих работах они определили, что именно GeO_6 имеет самую высокую фракцию упаковки и что максимум плотности упаковки происходит вследствие заполнения пустот, что было ранее предложено Вебером [105], а также он обусловлен одновременными координационными изменениями. По мнению авторов, аномалия в тренде температуры стеклования наблюдается при содержании около 16 мол. % щелочного оксида с аномальным поведением, которое, как полагают, было вызвано образованием шестикоординированного германия. Найденные в литературе модели щелочно-германатных систем, разработанные на основе экспериментальных исследований вокруг аномального композиционного режима, привели к противоречивым выводам. В обзоре Хендерсона, стало ясно, что некоторые области, относящиеся к «германатной аномалии», все еще остаются неоднозначными и должны быть прояснены, включая необходимость объяснения того, что движет структурной реорганизацией этой стеклообразующей системы, а также почему эта система отличается от щелочно-силикатных стекол [305, 306]. В итоге, Welch с соавторами использовали новую структурную модель (ранее не применяемую к германатным системам), которая по мнению авторов демонстрирует значительный потенциал в точном определении координационных сред на основе физических параметров. Эта модель статистической механики, первоначально полученная Гоялом и Мауро [307], фокусируется на

нецентрального гипергеометрического распределения модификаторов в стеклянной сети. Подгоняя весовые коэффициенты Больцмана к каждому типу взаимодействия между модификатором и формирова́телем сети, модель позволяет статистически предсказать зависимость состава видообразования формирова́теля сети в составах со смешанным типом катиона-модификатора.

На рисунке 6.16а приведен результат моделирования структуры щелочно-германатного стекла, хотя авторы [146] и не уточняют какой именно катион-модификатор был использован для расчетов. При этом в работе приводятся термохимические характеристики реакций, например, $Q^3 \rightarrow Q^2$, относительное изменение энтальпии которой равняется 132,8 кДж/моль. Трудно предположить, какой именно щелочной катион может давать такие характеристики для перехода структурной единицы Q^3 в Q^2 , но из возможных вариантов наиболее близким по расчетам из Таблицы 6.1 является калиево-германатная система. Однако, в данной работе не было проведено расчетов для рубидиевой и цезиевой систем, которые, вероятно будут давать более близкие значения изменения энтальпий реакций. Тем не менее, учитывая, тенденцию в структурных перестройках германатных систем при переходе от лития к калию, обнаруженных в Главе 6 и Главе 4, можно предположить, что в случае с рубидием и цезием все особенности структуры будут иметь тот же тренд, что и в калийсодержащей системе. Однако, сопоставлять данные из литературы с результатами моделирования методом минимизации энергии Гиббса, мы пока что можем только на примере калиево-германатных стекол и расплавов.

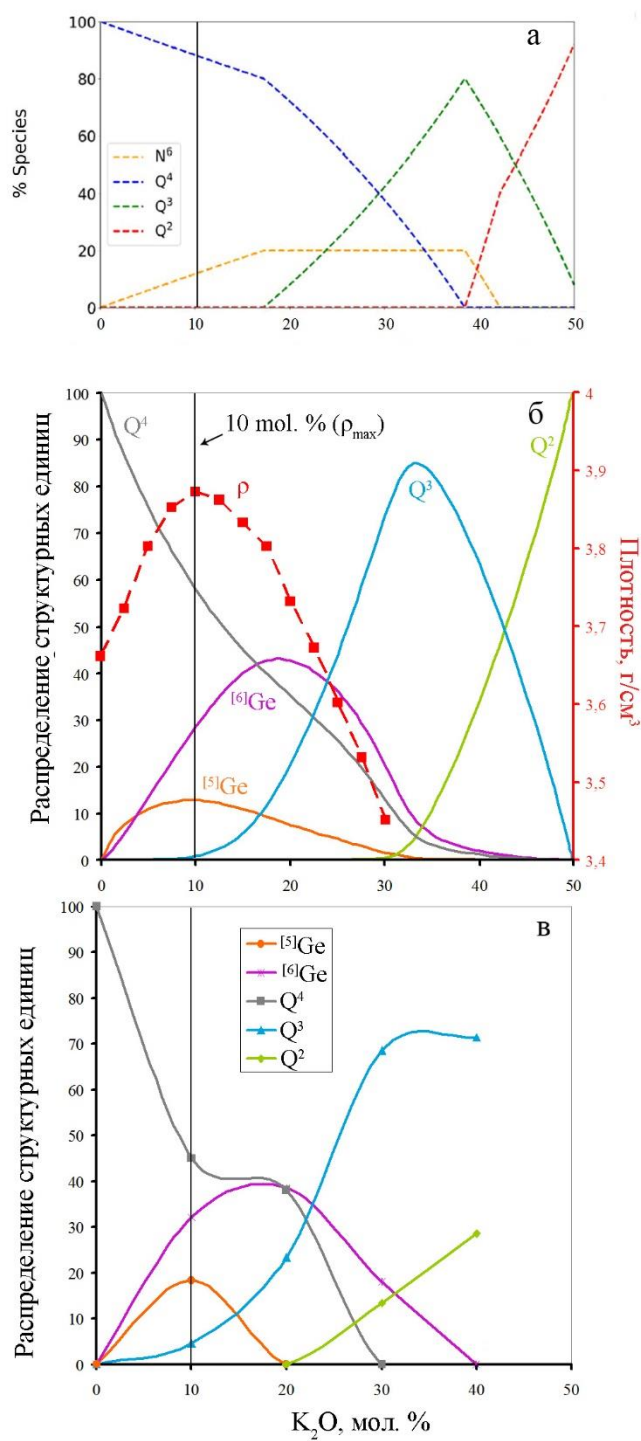


Рисунок 6.16. Сопоставление результатов расчета распределения структурных единиц согласно модели [146] (а), в калиевогерманатном стекле согласно физико-химической модели в данной работе (б) и результатов спектроскопии комбинационного рассеяния калиевогерманатных стекол из данной работы (в).

Из результатов моделирования Welch следует, что при добавлении оксида щелочного металла наблюдается переход $Q^4 \rightarrow [^6]\text{Ge}$, при этом вплоть до состава 18–20 мол. % K_2O в системе не наблюдается разрыва связей Ge-O-Ge. Авторы указывают, что для проявления аномалии в области около 18 мол. % M_2O им пришлось применить искусственный прием, ограничивающий превращение $Q^4 \rightarrow [^6]\text{Ge}$ и запускающий следующий переход, а именно образование Q^3 -единиц. Данный подход кажется оправданным, однако не ясно как будет учитываться влияние типа катиона-модификатора. Известно, что положение максимума «германатной аномалии» зависит от размера щелочного металла, но это, к сожалению, не показано в модели у Welch.

Из сопоставления рисунков 6.16а, б можно заметить, что модель Welch хоть и объясняет уплотнение стекла при добавлении щелочного оксида к чистому GeO_2 , однако, она не способна показать взаимосвязь достижения максимума, а затем и резкого падения плотности при 11 мол. % оксида калия. Наоборот, авторы акцентируют внимание на составе 18 мол. %, который ближе всего по данным [300] для проявления «германатной аномалии» в литиево-германатном стекле (15–18 мол. % Li_2O). Этот факт приводит к некоторому противоречию в связи с результатами спектроскопии КР, которая показала, что в литиево-германатном стекле преобладают пятикоординированные атомы германия (Глава 4), то есть формирование $[^6]\text{Ge}$ в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ нельзя считать единственным фактором, влияющим на проявление «германатной аномалии». Калиево-германатное стекло напротив, исходя из разложения спектров на суперпозицию характеристических линий, содержит превалирующее количество $[^6]\text{Ge}$ (рисунок 6.16в). Именно учет двух типов высококоординированных атомов германия во всех щелочно-германатных стеклах позволили создать в нашей работе структурную модель стекол, чувствительную к типу катиона-модификатора.

Еще одним минусом представленной модели Welch является ее

неспособность учитывать перегруппировки между структурными единицами, происходящие с изменением температуры. Тем не менее, реакции (6.15) и (6.16) являются ключевыми для объяснения изменений, происходящих в спектрах комбинационного рассеяния при нагревании расплава или его стекловании (Рисунки 6.5, 6.8 и 6.11). Отмечено, что с увеличением температуры диапазон проявления «германатной аномалии» сдвигается в сторону меньших содержаний оксида щелочного катиона, а именно, для литиевой системы – в область около 12 мол. % Li_2O , для натриевой и калиевой – около 5 мол. % Na_2O и K_2O .

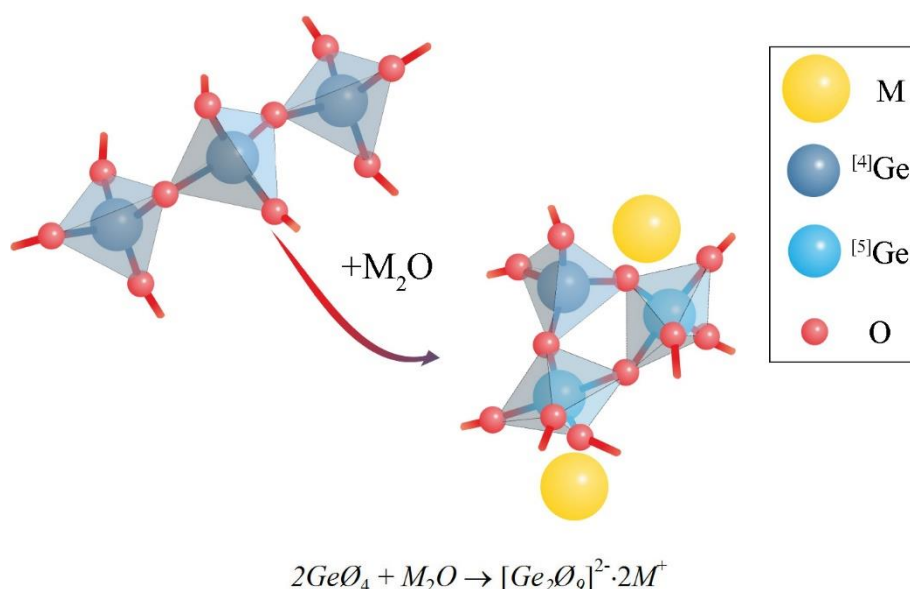


Рисунок 6.17. Образование пятикоординированных атомов германия в германиево-кислородной сети при добавлении оксида катиона-модификатора.

С учетом наличия двух типов высококоординированных атомов германия при моделировании германатных систем, можно выделить два механизма перестроек, происходящих в германиево-кислородной сетке с увеличением содержания M_2O от 0 до ~50 мол. %. Причем первый механизм, изображенный на рисунке 6.17, наиболее выражен в литиево-германатной системе и представлен схематично в виде реакции (6.13). Второй механизм,

показанный на рисунке 6.18, наиболее ярко выражен в калиевогерманатных стеклах и проиллюстрирован схемой (6.14). При плавлении, вероятно, первый механизм становится наиболее энергетически выгодным, в связи с чем мы наблюдаем переход $^{[6]}\text{Ge} \rightarrow ^{[5]}\text{Ge}$ во всех системах с ростом температуры.

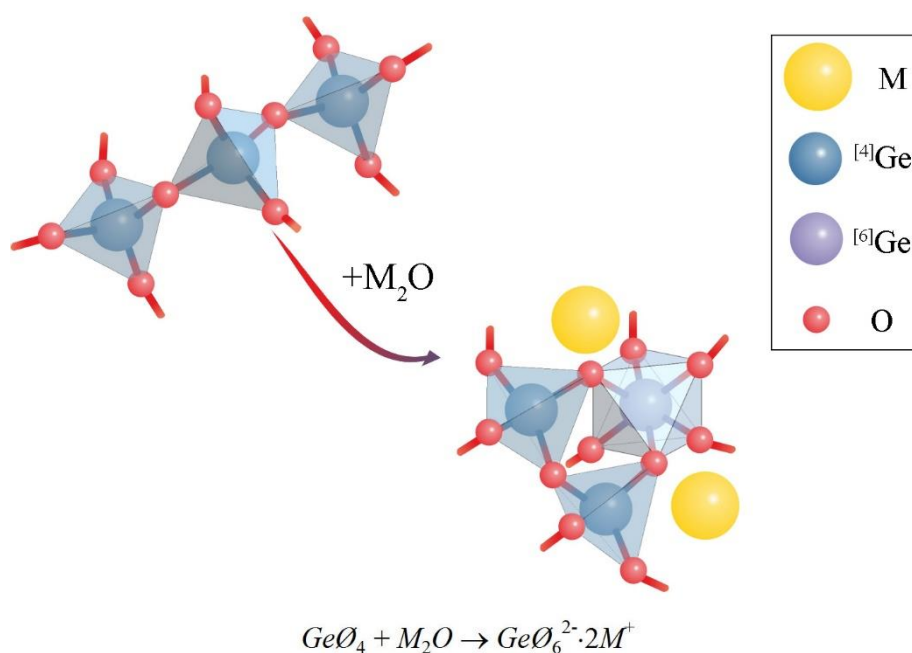


Рисунок 6.18. Образование шестикоординированных атомов германия в германиево-кислородной сети при добавлении оксида катиона-модификатора.

Третьим механизмом, протекающим в щелочно-германатных системах, можно назвать внедрение оксидов щелочных металлов в германиево-кислородную сетку за счет разрыва связей Ge-O-Ge с образованием немостиковых атомов кислорода (Рисунок 6.19). Эта схема наиболее распространена в силикатных системах во всем диапазоне составов, тогда как в германатных может быть применена только в областях составов более 20 мол. % оксида щелочного металла.

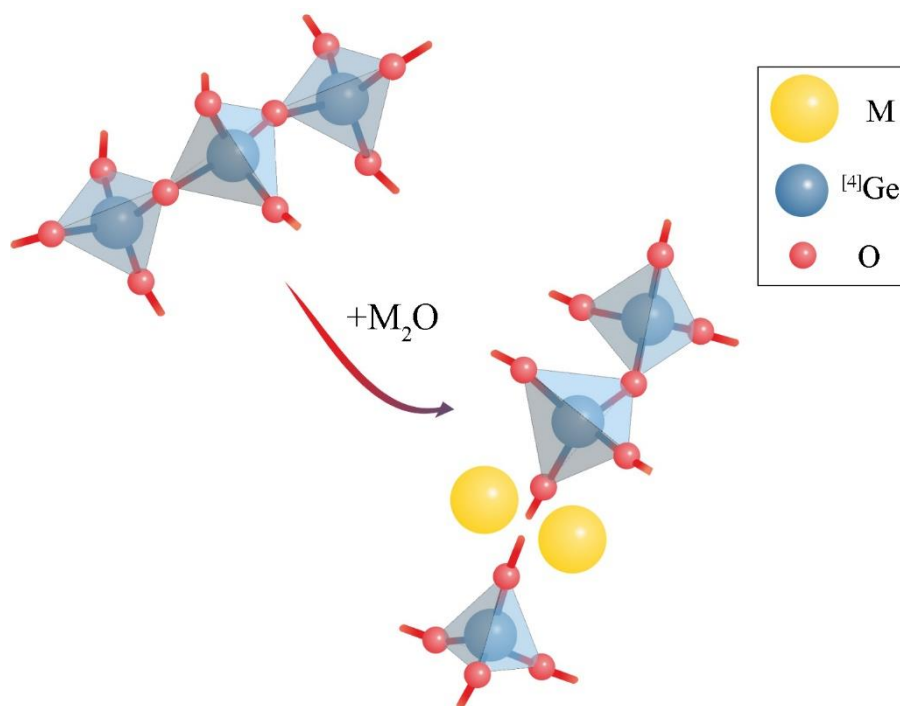


Рисунок 6.19. Разрыв связи Ge-O-Ge с образованием нестиковых атомов кислорода в германиево-кислородной сети при добавлении оксида катиона-модификатора.

Выводы

Метод, основанный на физико-химическом моделировании с учетом результатов высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния, позволил изучить структуру стекол и расплавов системы M_2O-GeO_2 ($M - Li, Na, K$) в диапазоне составов до 50 мол. % M_2O . Аргументированное введение двух типов высококоординированных атомов германия в структурную модель германатных систем способствовало определению зависимости положения максимума «германатной аномалии» в стеклах в зависимости от типа катиона-модификатора. Полученные распределения высококоординированных атомов германия $^{[5]}Ge$ и $^{[6]}Ge$ способствовали обоснованному расчету их максимальных количеств в области составов 11 и 18 мол. % M_2O , соответственно. Очевидно, что положение максимума кривой «германатной аномалии» в стеклах контролируется не только наличием в системе пяти- и шестикоординированных атомов германия, но и образованием нестиковых

атомов кислорода за счет разрыва непрерывной германиево-кислородной сетки. Предложенная новая структурная модель германатного расплава и ее анализ позволили определить сдвиг положения максимального проявления аномалии с ростом температуры в сторону более кислых составов. Учет формирования в германатных системах двух типов высококоординированных атомов германия, позволил предложить три основных механизма взаимодействий между структурными единицами в германиево-кислородной сетке с увеличением содержания M_2O от 0 до ~50 мол. %. Установлено, что в выборе приоритетного механизма и диапазона составов его действия ключевую роль играет размер катиона-модификатора. С помощью разработанного метода становится возможным физико-химическое моделирование структуры германатных расплавов и формирование структурной модели германатных систем в целом. Отличительной чертой нового подхода к моделированию структуры является его чувствительность к типу катиона и температуре, что позволяет объяснять свойства расплавов и протекающие в них процессы, что наиболее перспективно с точки зрения материаловедения и геохимии.

ГЛАВА 7. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИЩЕЛОЧНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ

7.1. Физико-химическое моделирование структуры расплавов системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

Полищелочной эффект, выражающийся в нелинейной зависимости физико-химических свойств от состава, хорошо известен и был многократно изучен в германатных, силикатных, боратных и других оксидных системах [82, 308-310]. Несмотря на многочисленные исследования этого явления в стеклах [310-316] на данный момент однозначного объяснения его причин нет [275, 317]. Существуют предположения, что отклонение от линейной зависимости физико-химических свойств от состава, связано либо со взаимодействием различных ионов между собой [318], либо с изменениями локальной структуры стекла с последующей релаксацией ионных участков [319, 320]. Отдельные исследователи пришли к выводу, что обе причины могут быть объяснением полищелочного эффекта, проявление которого для разных свойств может отличаться [321]. Следует подчеркнуть, что действительно не все свойства смешанных щелочных стекол демонстрируют большие отклонения от аддитивности или линейности. В целом, те свойства, которые связаны с движением щелочных катионов, такие как электропроводность и диффузия щелочных катионов, вязкость и химическая стойкость, демонстрируют наибольшие отклонения от аддитивности. Для сравнения, другие свойства, такие как плотность и показатель преломления, демонстрируют небольшие отклонения. Это видно на рисунке 7.1, где изменение молярного объема стекла состава $33(\text{Li}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})\cdot 67\text{SiO}_2$ (здесь и далее обозначается как $33(\text{LiK})67\text{Si}$) почти идеально линейно, плотность показывает небольшие положительные и отрицательные отклонения от аддитивности, тогда как отклонение от аддитивности для удельного электрического сопротивления составляет почти пять порядков величины [322].

Полагая, что структурные изменения в стекле при одновременном присутствии двух и более катионов-модификаторов с разными ионными потенциалами являются основной причиной возникновения полищелочного эффекта, в данной работе было проведено исследование структурных перестроек в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ методом физико-химического моделирования. Кроме того, была исследована зависимость полищелочного эффекта в стеклах и расплавах от температуры. При формировании моделей полищелочных систем была использована база термодинамических данных силикатных расплавов (стекол), полученная в данной работе при корректировке моделей бинарных стекол и расплавов с учетом результатов спектроскопии комбинационного рассеяния щелочно-силикатных систем (см. Главу 5).

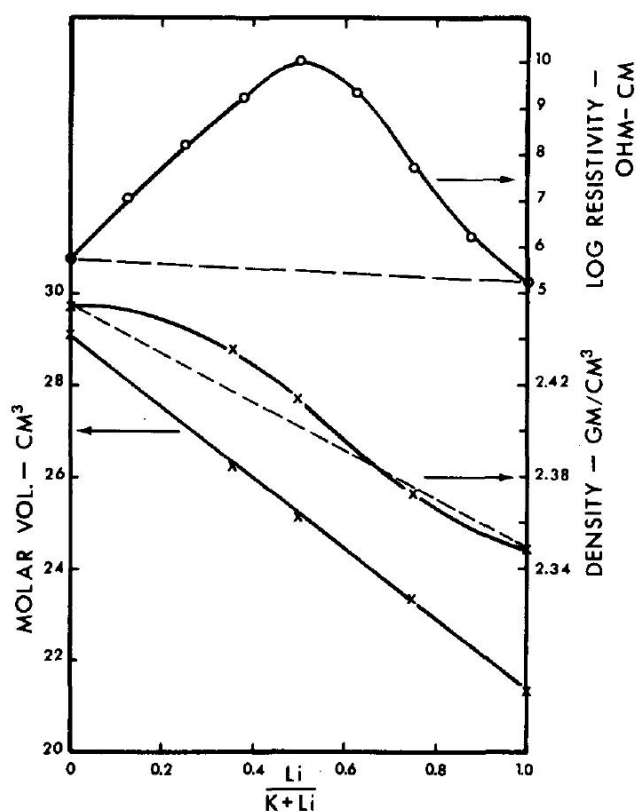


Рисунок 7.1. Зависимость молярного объема, плотности и удельного сопротивления стекла 33(LiK)67Si от соотношения $\text{Li}/(\text{Li}+\text{K})$ по данным из работы [322].

В Главе 3 рассматривались результаты исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния структуры стекол составов $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (40-x)\text{K}_2\text{O} \cdot 60\text{SiO}_2$, где x менялся от 0 до 40 с шагом 5 мол. %. При интерпретации полос, которые были выделены при разложении спектров на суперпозицию линий, показано, что распределение структурных единиц в значительной степени зависит от того, в каком соотношении катионы-модификаторы различного типа находятся в системе. В работе [319] показано, что интерпретация результатов спектроскопии комбинационного рассеяния расплавов этих составов невозможна. Причиной этому стало значительное перекрывание полос из-за сильной температурной зависимости характеристических частот, связанной с ангармонизмом колебаний [261]. В связи с этим, актуальным является предлагаемое исследование структуры расплавов многокомпонентных систем методом физико-химического моделирования. Учитывая, что база данных термодинамических характеристик щелочных силикатов согласована и откорректирована по результатам экспериментальных исследований бинарных силикатных расплавов, включение двух и более катионов-модификаторов в систему представляется не только возможным, но и желательным для апробации метода.

Для физико-химического моделирования выбраны уже изученный методом спектроскопии комбинационного рассеяния состав $40(\text{LiK})60\text{Si}$ и композиционный разрез с содержанием 33 мол. % оксида щелочного металла $33(\text{LiK})67\text{Si}$. Моделирование проведено для полищелочной системы в диапазоне температур до 1500 °C. Кроме того, в дополнение представлено исследование структуры стекол с равным содержанием щелочных катионов разного типа. Формирование модели для стеклообразующей полищелочной системы основывается на тех же принципах, что и для бинарных систем (см. Главу 5). Дополнительно, для стекол и расплавов системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ кроме реакций (3.1–3.2), протекающих между структурными единицами, можно рассматривать реакции обмена:



Для моделирования структуры расплава состава 40(LiK)60Si в перечень возможных компонентов включены соединения Li_2SiO_3 , $\text{KSiO}_{2.5}$, $\text{LiSiO}_{2.5}$ и K_2SiO_3 , термодинамические характеристики которых соответствуют характеристикам слоистых (Q^3) и цепочечных (Q^2) структурных единиц, координируемых либо катионами лития, либо калия. Для расчетов структуры расплава состава дисиликата кроме этих четырех соединений, также учтен SiO_2 , соответствующий присутствующим в расплаве структурным единицам Q^4 . Таким образом, в терминах Q^n -единиц, реакции 7.1–7.3 могут быть представлены в следующем виде:



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

Методом физико-химического моделирования было проведено исследование структуры стекла состава $(1-x)\text{K}_2\text{O} \cdot x\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, результаты которого приведены на рисунке 7.2. Можно заметить, что при замещении катионов калия катионами лития в стекле, содержащем Q^4 , Q^3 и Q^2 структурные единицы, концентрация Q^4 и Q^2 - тетраэдров несколько увеличивается. Результат согласуется с тем, что было установлено исходя из данных спектроскопии комбинационного рассеяния (Глава 3) и подтверждено расчетами (Глава 5): калиевосиликатное стекло состава

дисиликата содержит большее количество тетраэдров типа Q^3 , чем литиевосиликатное стекло такого же состава.

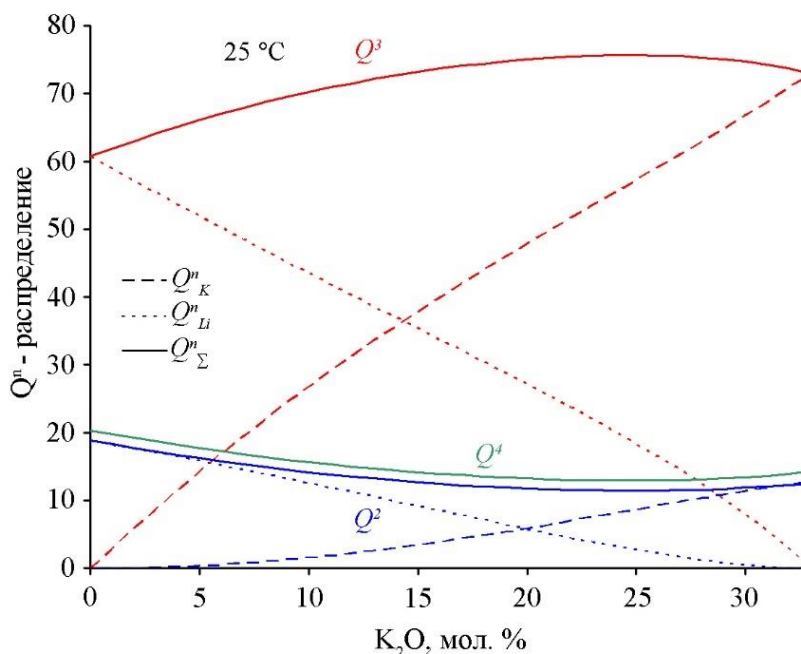


Рисунок 7.2. Распределение структурных единиц Q^2 , Q^3 , Q^4 в стекле 33(LiK)67Si в зависимости от содержания оксида калия.

Кроме этого, можно отметить, что с увеличением соотношения $Li^+ \backslash K^+$ в структуре стекла наблюдается одновременное замещение $Q^2(K)$ на $Q^2(Li)$ и $Q^3(K)$ на $Q^3(Li)$, однако оно происходит неодинаково равномерно для каждого типа структурной единицы. Содержания $Q^3(Li)$ и $Q^3(K)$ становятся равными при концентрации оксида лития около 15 мол. % в стекле, тогда как соотношение цепочечных структурных единиц, связанных с различными типами катионов $Q^2(Li)/Q^2(K)$ далеко от единицы и различается более чем в три раза в стекле данного состава. Можно предположить, что такая разница в распределении катионов лития и калия между структурными единицами разного типа будет оказывать влияние на возможности их перемещения через образующиеся каналы различного размера. Этот вывод частично согласуется с данными Гривза и соавторов [318], предложившими модифицированную модель случайной сети. Модель основывается на идее, что когда два иона

разного размера, такие как K^+ и Li^+ , разделяют ионный канал, то диффузия ограничивается энергетическими факторами. Атому требуется больше энергии для того, чтобы он “прыгнул” в соседнее пространство, недавно освобожденное атомом другого размера [323]. С другой стороны, было обнаружено, что структурные параметры, такие как длина связи катиона-стеклообразователя с кислородом значительно изменяются в зависимости от соотношения щелочей. Хотя, по мнению [324, 325] этот вывод смягчается тем фактом, что локальная катионная среда аналогично изменяется и при увеличении содержания катиона-модификатора в монощелочном стекле. Несколько позже появилась модель, ориентированная на динамику и рассматривающая активную роль сети. Основой этой теорией является модель динамической структуры [319, 320], которая не опирается на взаимодействия между различными ионами, как это делается в модели Гривза. Предполагается, что движущиеся ионы активно изменяют локальную структуру стекла, и даже ниже T_g происходит релаксация ионных участков к их новым обитателям. Таким образом, авторы предполагают, что за снижение скорости прыжка ответственны и энергия, и время, необходимые для адаптации изменяющихся типов участков. И действительно, из рисунка 7.2 можно заметить, что суммарное количество слоистых структурных единиц $Q^3(K)$ и $Q^3(Li)$ в смешанном стекле больше, чем в чисто каливосиликатном, что само по себе уже говорит об отклонении свойств полищелочного стекла от аддитивности. Вероятно, что данное поведение свидетельствует о способности частиц Q^3 взаимодействовать с катионами-модификаторами в стеклообразующем расплаве при более низких температурах, чем T_g бинарных калиево- и литиво-силикатных стекол. Тогда влияние энтропийного фактора на образование Q^n становится меньше, что приводит к более упорядоченному распределению. 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 [314], который предположил, что с

этим связано снижение температуры стеклования полищелочных стекол по сравнению с линейной корреляцией.

Еще одним интересным моментом является тот факт, что исходя из расчетов максимум зависимости содержания структурных единиц Q^3 на рисунке 7.2 находится не в составе, содержащем равные концентрации двух ионов щелочи, а смещен в сторону калиевого стекла. Этот результат объясняет тот факт, что положение максимума зависимости электрического сопротивления является функцией разности размеров (масс) щелочных катионов [322]. То есть, исходя из расчетов, при замещении одного катиона-модификатора другим, нелинейная зависимость электрического сопротивления стекла характеризуется точкой перегиба, которая располагается ближе к стеклу бинарного состава большего катиона в связи с неравномерным распределением структурных единиц одного типа между катионами-модификаторами различной ионной силы.

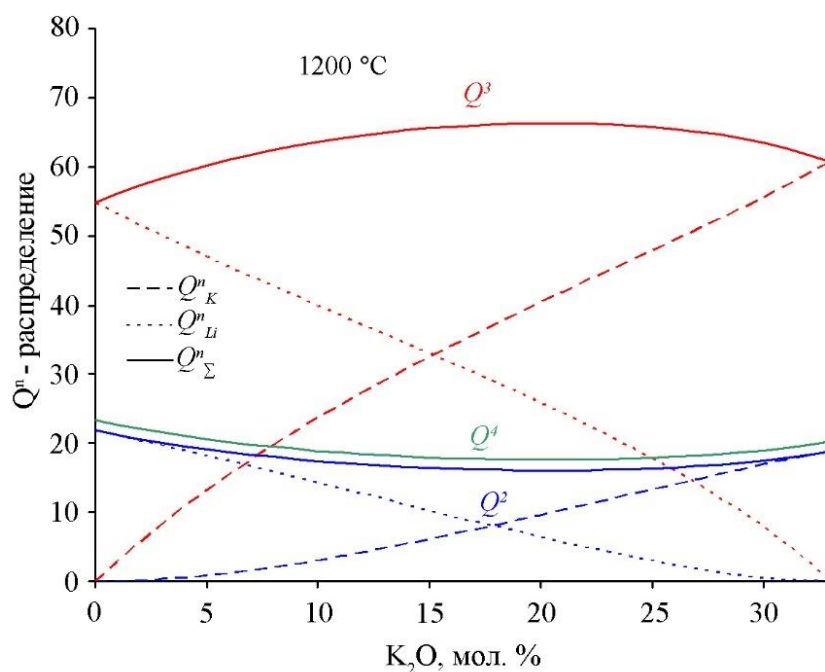


Рисунок 7.3. Распределение структурных единиц Q^2 , Q^3 , Q^4 в расплаве состава 33(LiK)67Si при 1200 °C в зависимости от содержания оксида калия.

Влияние температуры на полищелочной эффект можно оценить из сопоставления структуры расплава и стекла трехкомпонентной системы $K_2O-Li_2O-SiO_2$ [290]. Расчет структуры полищелочного расплава состава 33(LiK)67Si (рисунок 7.3) показывает, что с увеличением температуры соотношение цепочечных $Q^2(Li)/Q^2(K)$ в точке равновесия слоистых структурных единиц становится равным 1.7, что говорит об увеличении беспорядка в системе и должно привести к снижению полищелочного эффекта. Однако, зависимость суммарного количества Q^3 -единиц имеет по-прежнему нелинейное положительное отклонение, тогда как распределение Q^4 и суммы Q^2 -единиц имеет отрицательное отклонение от аддитивности.

Очевидно, что наибольшее разнообразие равновесных компонентов в расплаве проявляется в области близких концентраций двух щелочных катионов в системе. В связи с этим, мы исследовали влияние температуры на структуру расплава состава 16,5 мол. % Li_2O – 16,5 мол. % K_2O – 67 мол. % SiO_2 (16,5L16,5K67S). На рисунке 7.4а представлено перераспределение структурных единиц в расплаве состава 16.5L16.5K67S: количество Q^3 -единиц (красные линии), увеличивается при охлаждении, тогда как в распределении структурных единиц Q^2 (синие линии) и Q^4 (зеленая линия) наблюдается обратная зависимость – с уменьшением температуры их количества уменьшаются. Таким образом, при охлаждении расплава происходит закономерное упорядочение системы, которое описывается сдвигом равновесия реакции (3.1) в левую 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, полученных нами в Главе 5 (таблицы 5.3 и 5.4). Как только содержание структурных единиц $Q^3(K)$ достигло своего максимума, а $Q^2(K)$ – своего минимума, то начинается перераспределение между структурными единицами $Q^3(Li)$ и $Q^2(Li)$, координируемыми катионами лития. Из полученных зависимостей очевидно, что от кинетических характеристик

процесса охлаждения расплава будет зависеть результат дальнейших перестроек и, как следствие, структура и свойства получаемого стекла.

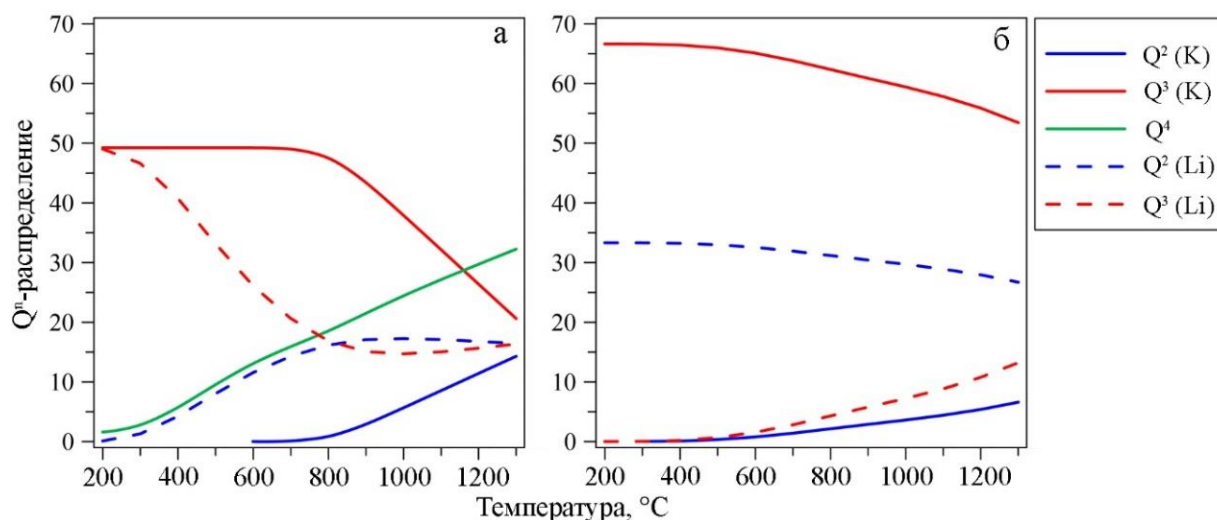


Рисунок 7.4. Распределение структурных единиц Q^2 (синие линии), Q^3 (красные линии) и Q^4 (зеленая линия) в расплавах составов 16,5Li16,5K (а) и 20Li20K (б) в зависимости от температуры (сплошная линия – калиевые структурные единицы, пунктирная – литиевые структурные единицы).

Моделирование структуры расплавов с соотношением $\text{Li}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 1$ показало, что максимальная разность между содержаниями Q^3 и Q^2 -единиц наблюдается при содержании катиона-модификатора в сумме около 40 мол. %. В связи с этим наиболее интересным композиционным разрезом является полищелочная система, содержащая 20 мол. % K_2O и 20 мол. % Li_2O . Результаты термодинамического моделирования структуры расплавов состава 20Li20K60Si приведены на рисунке 7.4б. Поскольку стекла состава 40 мол. % оксида щелочного металла содержат в основном только Q^3 и Q^2 -единицы [38, 118] то процессы, происходящие в системе, не могут быть описаны реакциями (3.1) или (3.2). Из рисунка видно, что в расплаве структурные единицы Q^3 , координируемые катионами калия, доминируют на всем температурном промежутке, тогда как Q^2 в основном связаны с катионами лития. С уменьшением температуры наблюдается перераспределение структурных единиц между катионами, а именно переход

$Q^2(K) \rightarrow Q^3(K)$ и $Q^3(Li) \rightarrow Q^2(Li)$. Подобная температурная зависимость распределения структурных единиц в расплаве состава 20L20K60S соответствует сдвигу равновесия реакции (7.4) влево.

Константа равновесия реакции (7.4) выражается следующим образом:

$$k = \frac{[Q^2]_K \cdot [Q^3]_{Li}}{[Q^3]_K \cdot [Q^2]_{Li}} \quad (7.7)$$

Температурная зависимость константы равновесия реакции (7.4) представлена на рисунке 7.5 в сравнении с результатами ее расчета по данным базы данных NIST [292]. Исходя из угла наклона функции $\ln(k)$ от $1/T$ определено значение изменения энтальпии реакции (7.4) согласно уравнению (5.5), как $\Delta H = 124,6 \pm 25$ кДж/моль. Расчеты из базы данных NIST [292] подтверждают тот факт, что реакция (7.4) эндотермична, но значение ΔH_r отличается вдвое и составляет величину $57,6 \pm 12$ кДж/моль.

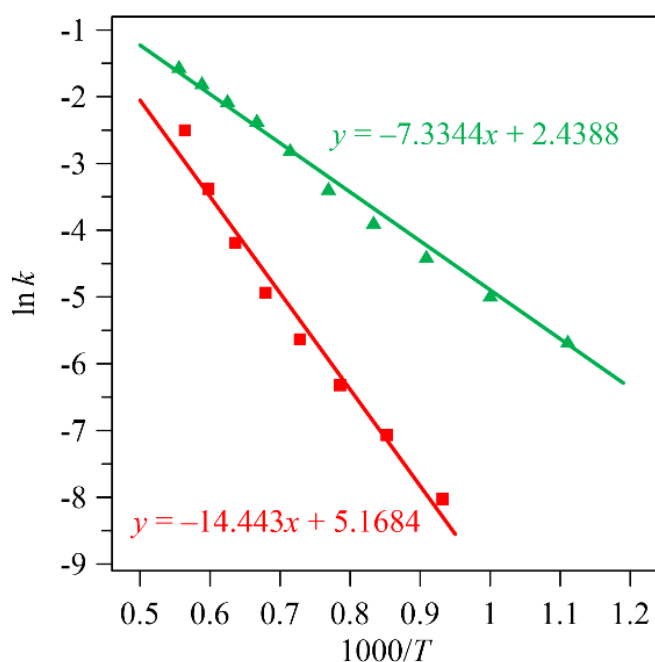


Рисунок 7.5. Зависимость константы равновесия реакции (7.4) от температуры (K) по результатам расчетов в этой работе в сравнении с расчетами из базы данных NIST для расплава 20L20K60S.

Перераспределение структурных единиц Q^2 и Q^3 между катионами K^+ и Li^+ в зависимости от соотношения K_2O/Li_2O и температуры расплава 20L20K60S представлено на рисунке 7.6. 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.

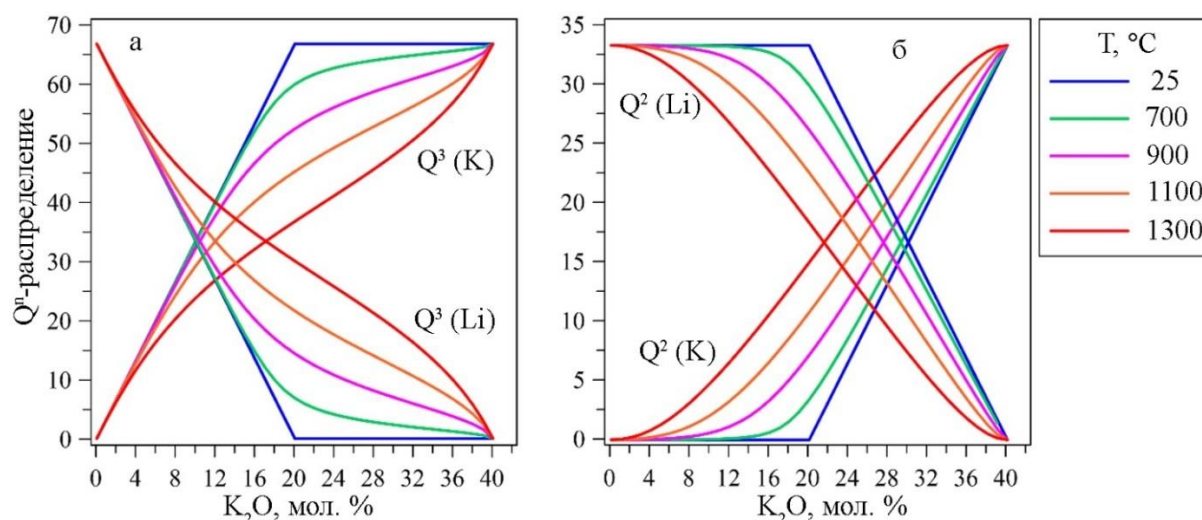


Рисунок 7.6. Распределения структурных единиц Q^3 (а) и Q^2 (б) в расплаве состава 40(Li, K) $_2$ O·60SiO $_2$ при различных температурах [292].

В данной системе при температуре 700 °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 20L20K60S. В переохлажденном расплаве энтропийный эффект образования Q^n становится меньше, что приводит к менее случайному распределению. Это полностью согласуется с результатами экспериментальных исследований стекол системы $K_2O-Li_2O-SiO_2$ методом спектроскопии комбинационного рассеяния света [273], 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, направленные в сторону более случайного распределения катионов-модификаторов между структурными единицами Q^n , соответствуют уменьшению упорядоченности в изученной силикатной системе. Из рисунка 7.6 видно, что при 1300 °C распределение катионов-модификаторов уже становится ближе к случайному, чем к упорядоченному.

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. В связи с этим, исследование структуры полищелочной системы состава $xM'_2O \cdot xM''_2O \cdot (100-2x)SiO_2$ должно быть наиболее информативным для понимания природы и объяснения причин полищелочного эффекта. На рисунке 7.7 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).

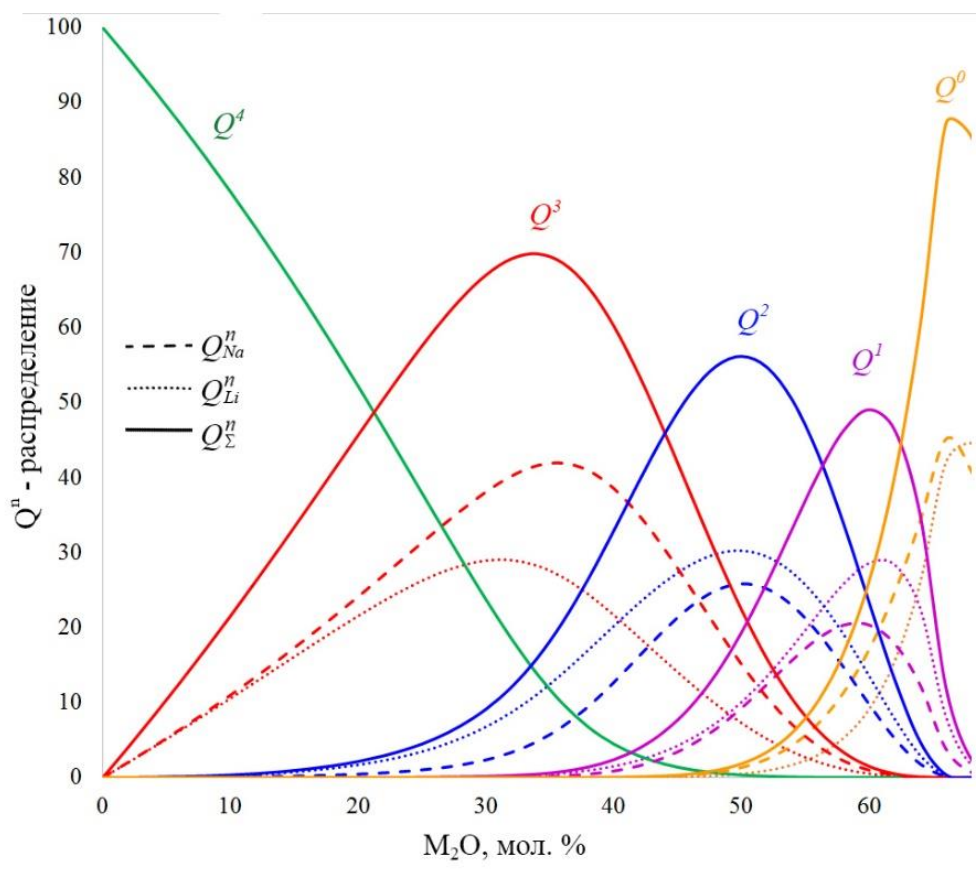


Рисунок 7.7. Распределение структурных единиц в стекле $x\text{LxN}(100-2x)\text{S}$ в зависимости от суммарного содержания оксида щелочного катиона, где M_2O – сумма щелочных оксидов ($x\text{Li}_2\text{O} + x\text{Na}_2\text{O}$).

Можно заметить, что во всем диапазоне составов полищелочного стекла, содержащего катионы лития и натрия в равных количествах, линия, соответствующая содержанию структурных единиц $Q^3(\text{Na})$, проходит значительно выше, чем $Q^3(\text{Li})$. В то же время, линия, соответствующая содержанию структурных единиц $Q^2(\text{Na})$, располагается ниже, чем $Q^2(\text{Li})$. Очевидно, что при равных возможностях катионы-модификаторы стремятся занять энергетически выгодные позиции при формировании структуры стекол. При наличии нескольких типов катионов возникает конкуренция, образуются различные структурные группировки, тип и количество которых определяют степень полимеризации стекол и их физико-химические свойства. Поэтому, специфическая избирательность катионов натрия, занимающих позиции рядом со структурными единицами типа Q^3 , и

катионов лития, ассоциирующихся с Q^2 – единицами, способствует формированию одних анионных группировок слоистого типа, сравнительно обогащенных натрием и других – цепочечного типа, в которых аккумулируется в большей степени литий. Необходимо пояснить, что полианионами «цепочечного» и «слоистого» типов здесь для удобства названы различные по структуре участки, создающие микронеоднородности в стекле. Фактически они представляют из себя фрагменты кремниево-кислородной сетки, в которой среднее количество немостиковых атомов кислорода на один атом кремния равняется 2 или 1, соответственно. Исходя из этого, участки характеризуются различными пространственными и энергетическими характеристиками, что и приводит к различному распределению катионов-модификаторов между ними. Из-за значительной разницы радиусов катионов-модификаторов, каналы, образуемые одними и теми же структурными единицами, имеют различные размеры, что, несомненно, может объяснить возникновение их блокировки, что вызывает уменьшение диффузии и других динамических свойств в стекле.

Кроме того, становится понятно, что при общем содержании Q^3 -единиц ~ 70 мол. % в стекле состава дисиликата, около $4/7$ связано с катионами натрия $Q^3(\text{Na})$, а $3/7$ – с катионами лития $Q^3(\text{Li})$, исходя из чего следует неравномерное распределение каналов по размеру в участках слоистого типа. Аналогично дело обстоит с участками стекла, сформированными Q^2 – единицами, где значительная часть каналов будут иметь меньший размер, поскольку этот тип структурных единиц предпочтительно связан с катионами лития. Это может послужить причиной возникновения локальных деформаций в случае движения Na^+ , катионов-модификаторов более крупного размера, в пределах этих 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 стеклянной сети [326].

На рисунке 7.8. 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 кремнево-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 $Q^3(\text{Li})$.

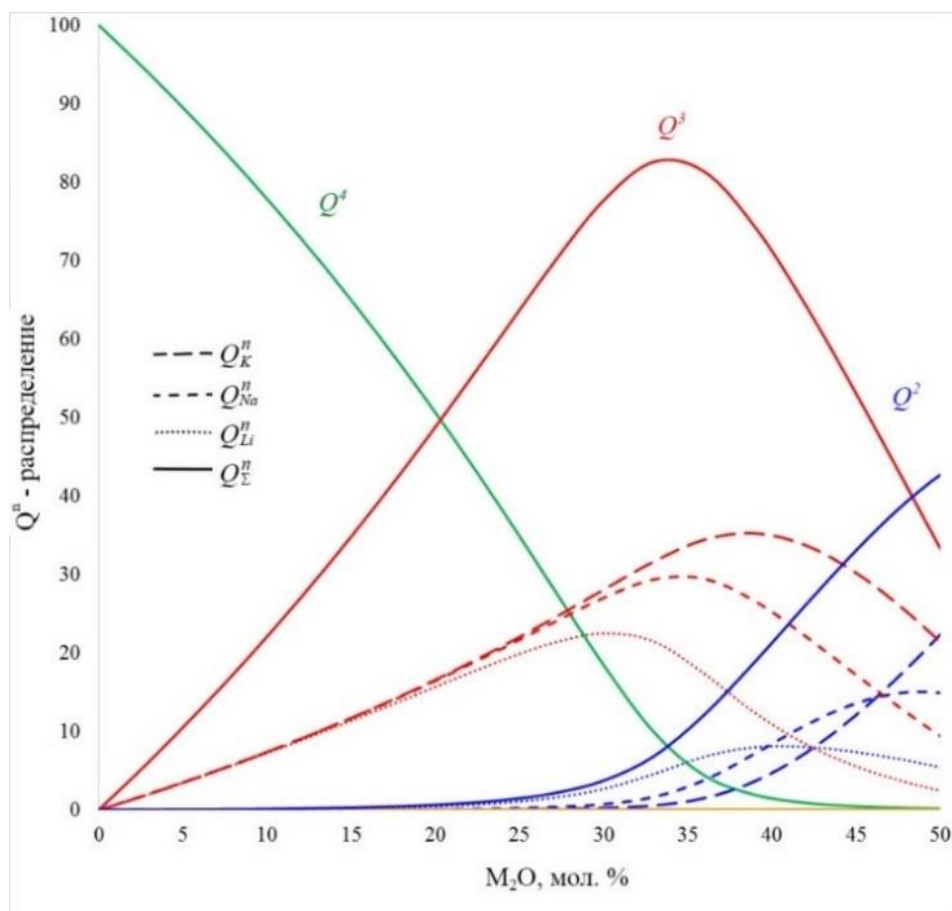


Рисунок 7.8. Распределение структурных единиц в полищелочном стекле состава $x\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{K}_2\text{O} \cdot (100-3x)\text{SiO}_2$, где M_2O – сумма щелочных оксидов $x\text{Li}_2\text{O} + x\text{Na}_2\text{O} + x\text{K}_2\text{O}$.

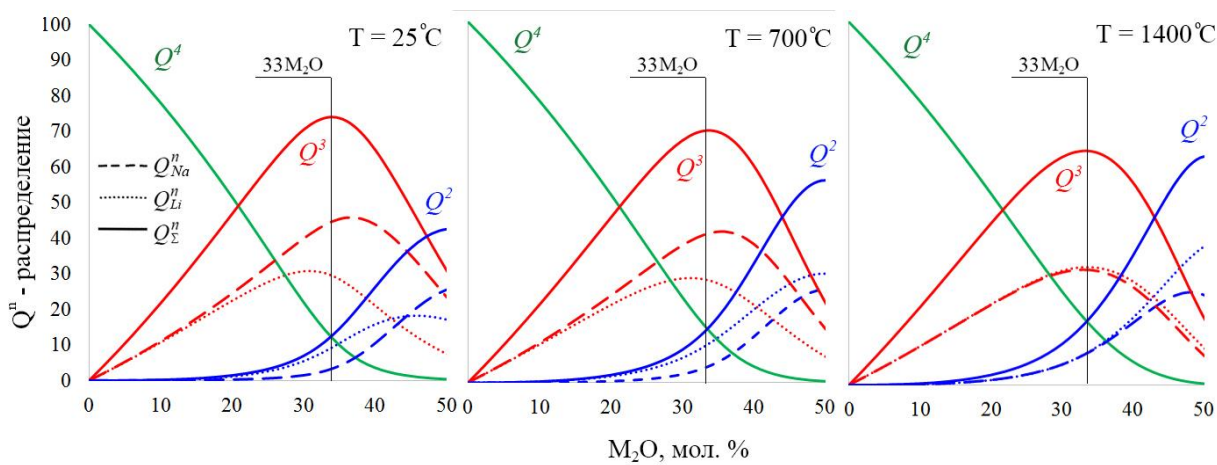


Рисунок 7.9. Распределение структурных единиц в стекле $x\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100-2x)\text{SiO}_2$, в зависимости от суммарного содержания оксида щелочного катиона, где M_2O – сумма щелочных оксидов $x\text{Li}_2\text{O} + x\text{Na}_2\text{O}$.

На рисунке 7.9 продемонстрированы 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 в соответствии со сдвигом равновесия реакции 3.1. Однако, можно отметить, что снижение их количества происходит за счет уменьшения количества $Q^3(\text{K})$, 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 может быть отмечена при составе метасиликата (50 мол. % M_2O). Очевидно, что с ростом температуры общее количество цепочечных структурных единиц растет за счет роста количества $Q^2(\text{Li})$ в системе.

Таким образом, полученные результаты по исследованию полищелочных силикатных стекол методом физико-химического моделирования коррелируют с экспериментальными данными спектроскопии

комбинационного рассеяния, полученными в данной работе (см. Главу 3) и результатами других экспериментальных методов, взятых из литературных данных. Проведенные расчеты позволяют объяснить влияние состава стекла на структуру и, как следствие, на зависимость полищелочного эффекта от типа катионов-модификаторов и соотношения их концентраций. Можно выделить несколько важных моментов:

1. 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 стекла.
2. Также было показано, что отклонение от аддитивности зависимости концентрации структурных единиц от соотношения различных 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.
3. 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. Результаты, полученные в данной главе, объясняются также температурными зависимостями констант равновесия реакций 5.1-5.3, которые в свою очередь были получены из значений свободных энергий Гиббса структурных единиц Q^n (см. Главу 5, таблицы 5.1, 5.3, 5.4).

Необходимо заметить, что все предсказанные структуры стекол и расплавов, содержащих два и более катионов-модификаторов, были

получены только на основе моделей бинарных стекол и расплавов составов $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. То есть для моделей трех- и четырехкомпонентных систем этап корректировки с учетом экспериментальных данных из спектроскопии комбинационного рассеяния не проводился. Таким образом, достаточным условием для создания физико-химического моделирования полищелочного силикатного стекла (расплава) является сформированная база данных термодинамических характеристик структурных единиц, полученная при корректировке бинарных щелочносиликатных моделей по данным высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния.

7.2. Физико-химическое моделирование структуры расплавов системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$

Влияние состава и температуры на структуру полищелочного германатного стекла (расплава) исследовалось методом физико-химического моделирования. Для моделирования структуры германатного расплава, содержащего два различных катиона модификатора, использовались термодинамические характеристики щелочногерманатных структурных единиц, полученных вследствие проведенной коррекции физико-химических моделей бинарных германатных систем (Глава 6). Составы для моделирования тройной системы выбраны исходя из проведенных экспериментов, результаты которых представлены в Главе 4 для стекол составов 20 и 30 мол. % оксида щелочного металла, также дополнительно проводилось исследование структуры расплава состава 10 мол. % ($\text{Li}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$). В качестве возможных компонент для моделирования расплавов составов до 30 мол. % оксида щелочи были учтены соединения GeO_2 , $\text{MSiO}_{2.5}$ и M_2SiO_3 , термодинамические характеристики которых соответствуют характеристикам каркасных, структурных единиц слоистых и цепочечных типов, а также $\text{M}_{0,4444}\text{GeO}_{2,2222}$ и $\text{M}_{0,25}\text{GeO}_{2,125}$ для описания структурных

единиц, содержащих ^{61}Ge и ^{51}Ge в пересчете на один атома германия (М – литий и калий).

На рисунке 7.10 представлен результат моделирования зависимости структуры расплава состава $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (10-x)\text{K}_2\text{O} \cdot 90\text{GeO}_2$ (далее 10(LK)G) от содержания оксида лития при различных температурах. Влияние типа катиона-модификатора на структуру можно оценить по изменению распределения высококоординированных атомов германия между собой. Очевидно, что при замещении катионов калия катионами лития происходит резкое увеличение содержания пятикоординированных атомов германия (оранжевая линия на рисунке 7.10а), при этом наблюдается уменьшение шестикоординированных атомов германия и структурных единиц Q^4 . ^{51}Ge при этом предпочитает образовывать связи с катионами лития, а ^{61}Ge ассоциироваться с катионами калия, что наиболее ярко заметно при соотношении $\text{K}^+/\text{Li}^+ = 1$, где в случае статистического распределения присутствовали однотипные ассоциаты в равных количествах. С увеличением температуры очевидна растущая роль калия в перераспределении структурных единиц: содержание ^{51}Ge увеличивается на фоне уменьшения количества ^{61}Ge во всех составах рассматриваемого разреза. При этом, чем больше содержание K_2O , тем ярче выражена эта зависимость, что обусловлено переходом атомов $^{61}\text{Ge} \rightarrow ^{51}\text{Ge}$, координируемых катионами калия (крупный пунктир). Влияние температуры на изменения в стекле при плавлении можно оценить по сопоставлению распределений структурных единиц при 25 и 1000 °С (Рисунок 7.10а и 7.10б). В структуре расплавов полищелочной германатной системы состава 10(LK)G можно отметить повышенное содержание шести-координированных атомов германия, что следует из ранее полученных выводов из моделирования структуры бинарных германатных систем. Но, кроме этого, можно отметить, что при плавлении стекла распределение различных катионов-модификаторов между структурными единицами одного типа становится менее упорядоченно, что должно привести к изменению проводимости

материала с увеличением температуры. Очевидно, что зависимость суммарного количества $^{[5]}\text{Ge}$ и $^{[6]}\text{Ge}$ от состава носит несколько нелинейный характер, что будет сказываться на отклонениях свойств стекол, типа температуры стеклования, от линейности, аналогично тому, как это происходит в полищелочных силикатных стеклах (рисунки 7.2 и 7.3).

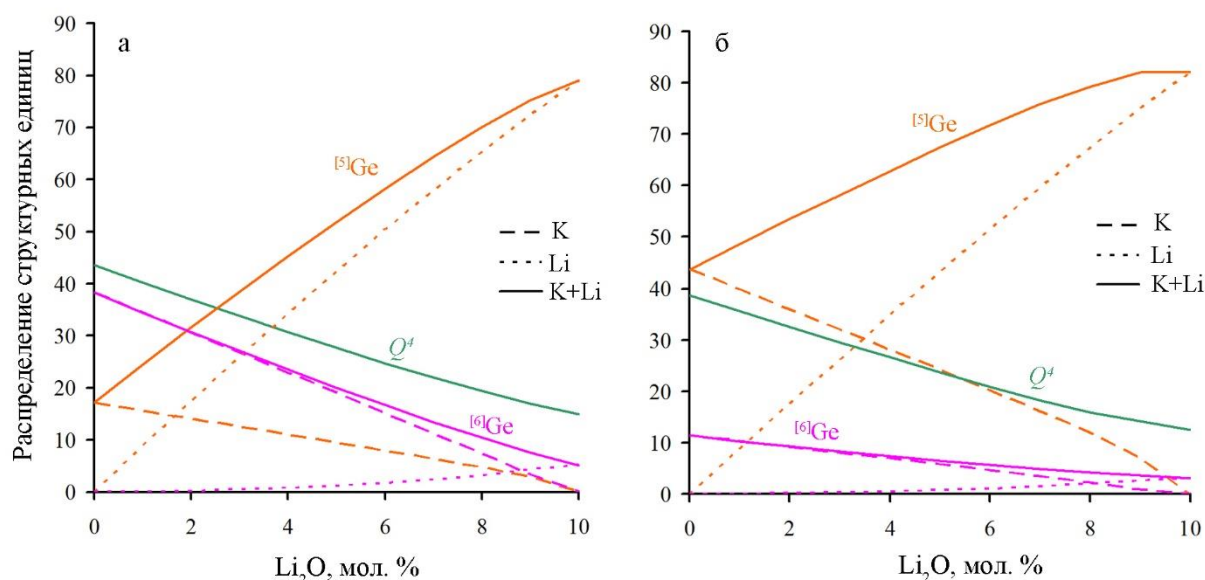


Рисунок 7.10. Распределение структурных единиц Q^4 (серые линии), $^{[5]}\text{Ge}$ (оранжевые линии) и $^{[6]}\text{Ge}$ (лиловые линии) в стеклах (а) и расплавах при $T = 1100^\circ\text{C}$ (б) составов и 10(LK)G в зависимости от содержания K_2O (сплошная линия – калиевые структурные единицы, пунктирная – литиевые структурные единицы).

На рисунках 7.11-7.12 приведены результаты расчета распределения высококоординированных атомов германия между катионами-модификаторами K^+ и Li^+ в зависимости от состава и температуры в трехкомпонентной системе $\text{K}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$, содержащей в сумме 20 мол. % оксида щелочного металла. Необходимо заметить, что сумма всех структурных единиц, указанных на графиках в этой главе, может не совпадать со 100 % из-за того, что для наглядности здесь приведены только результаты по высококоординированным атомам германия. При моделировании также были учтено наличие Q^4 , Q^3 и Q^2 – единиц, однако распределения Q^3 и Q^2 – единиц не представлены на графиках с целью не перегрузить рисунки.

Из исследований, проведенных для бинарных щелочногерманатных стекол, известно, что стекла состава 20(LK)G характеризуется высоким содержанием шести-координированных атомов германия. Очевидно, что по мере добавления оксида лития к стеклу состава $20\text{K}_2\text{O} \cdot 80\text{GeO}_2$, наблюдается изменение соотношения $^{[5]}\text{Ge}/^{[6]}\text{Ge}$ (рисунок 7.11). Это соответствует результатам спектроскопии комбинационного рассеяния [281], в котором отмечалось, что при замещении K^+ на Li^+ в стекле состава 20(LK)G, происходит перераспределение атомов $^{[6]}\text{Ge}$ на фоне появления немостиковых атомов кислорода, связанных с катионами лития. При дальнейшем замещении происходит формирование $^{[5]}\text{Ge}$ и образование немостиковых атомов кислорода, координирующих катионы лития. Наблюдаемое упорядоченное распределение катионов-модификаторов в тетрагерманатном стекле, где катионы лития занимают позиции рядом с $^{[5]}\text{Ge}$, тогда как катионы калия предпочитают быть связанными с $^{[6]}\text{Ge}$, аналогично поведению катионов Li^+ и K^+ в полищелочных силикатных стеклах по отношению к структурным единицам Q^3 и Q^2 , которое объясняется принципом полярности химической связи и представлениями о кислотно-основном взаимодействии в силикатных расплавах. Адекватность полученной модели трехкомпонентной системы подтверждается совпадением полученных распределений различных типов структурных единиц между катионами K^+ и Li^+ с выводами, полученными при обсуждении результатов из экспериментальных исследований (см. Главу 4) и моделировании структуры бинарных германатных стекол и расплавов (см. Главу 6).

В стеклах составов 20(LK)G наблюдается положительное отклонение от линейной зависимости общего содержания структурных единиц, содержащих $^{[5]}\text{Ge}$, тогда как рассчитанное суммарное количество шестикординированных атомов германия наоборот меньше статистически предполагаемого (рисунок 7.11.). Если провести аналогию с силикатными стеклами, то 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 [82], 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. Так, например, в стекле состава 10K10LG при общем содержании пятикоординированного атома германия ~ 42 мол. %, доля приходящегося на литий составляет ~ 40 мол. %. Интересно, что шестикоординированные атомы германия в стекле этого же состава, в равной степени координируются катионами обоих типов.

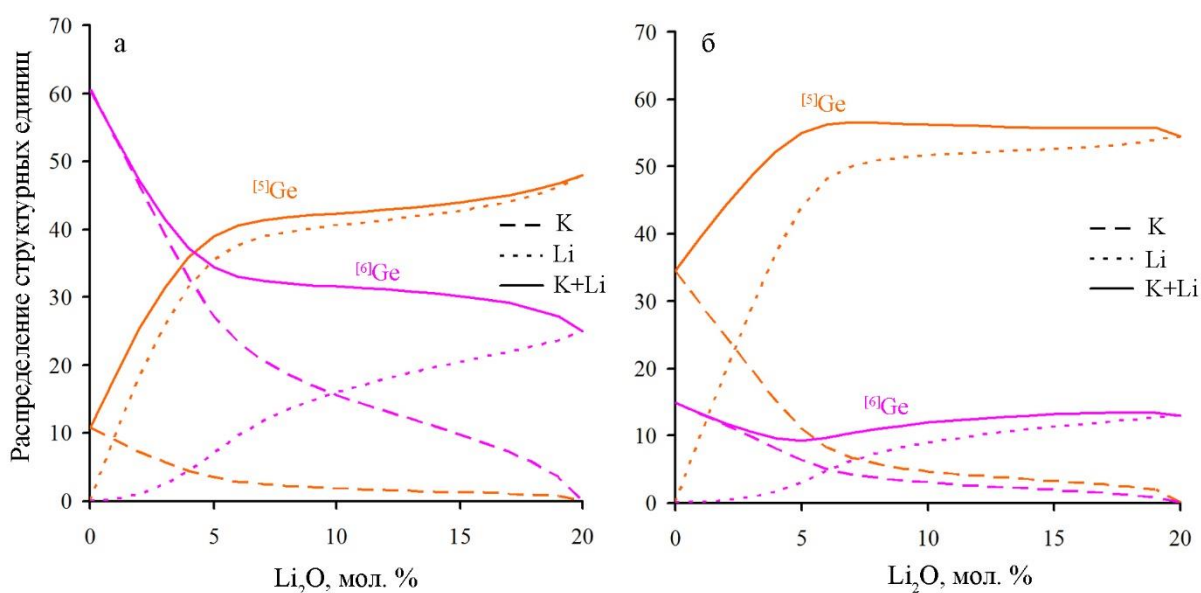


Рисунок 7.11. Распределение структурных единиц $[^5]\text{Ge}$ (оранжевые линии) и $[^6]\text{Ge}$ (лиловые линии) в стеклах (а) и расплавах (б) составов 20(LK)G в зависимости от содержания Li_2O (сплошная линия – калиевые структурные единицы, пунктирная – литиевые структурные единицы).

Влияние температуры на структуру системы можно оценить из сопоставления полученных распределений структурных единиц в стекле при 25°C и в расплаве при 1100°C . С увеличением температуры можно наблюдать рост содержания атомов германия с координационным числом,

равным пяти (оранжевые линии на рисунке 7.11.б). При переходе стекло - расплав также наблюдается уменьшение суммарного количества $^{[6]}\text{Ge}(\text{Li}) + ^{[6]}\text{Ge}(\text{K})$. Это согласуется с выводами из данных спектроскопии комбинационного рассеяния и результатами моделирования структуры бинарных германатных систем. При этом не только катионы лития, но и катионы калия преимущественно связаны с пятикоординированными атомами германия. Учет полученных результатов будет иметь значение при синтезе некристаллических материалов, для которых важно прогнозирование как локальной структуры, так и проводящих свойств. В связи с тем, что при охлаждении расплава происходит перераспределение структурных единиц, согласно представлениям о кислотно-основном взаимодействии, исходя из результатов моделирования появляется возможность подобрать химический состав исходной шихты в соответствии с требуемыми параметрами.

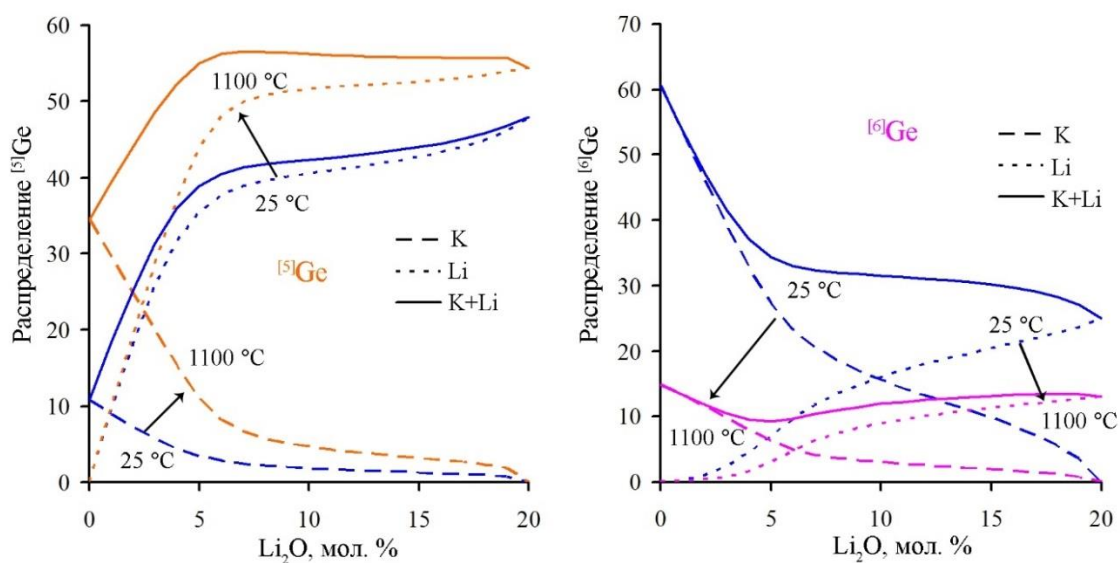


Рисунок 7.12. Распределение структурных единиц $^{[5]}\text{Ge}$ (а) и $^{[6]}\text{Ge}$ (б) в системе $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (20-x)\text{K}_2\text{O} \cdot 80\text{SiO}_2$ в зависимости от температуры (синие линии – распределения в стеклах, оранжевые и лиловые – в расплавах при 1100 °C).

На рисунке 7.12 показано влияние температуры на распределение высококоординированных атомов германия в системе состава $20(\text{LiK})80\text{Ge}$ при различном соотношении оксидов щелочных металлов. Стрелками для удобства указано направление увеличения температуры от 25 до 1100 °C. Для

всех исследуемых составов отчетливо заметно увеличение доли пятикоординированных атомов германия $^{[5]}\text{Ge}$ и уменьшение содержания $^{[6]}\text{Ge}$ при плавлении вне зависимости от того, с каким катионом-модификатором они связаны. Протекающий процесс между структурными единицами полищелочной системы может быть выражен реакцией 7.8, равновесие которой сдвигается в правую сторону с увеличением температуры.



Таким образом, с ростом температуры одновременно происходит уменьшение координационного числа атома германия за счет перехода $^{[6]}\text{Ge} \rightarrow ^{[5]}\text{Ge}$ и разрыв германиево-кислородной сетки с образованием Q^3 -единиц. Исходя из этого, можно определить влияние температуры на положение максимума зависимости физико-химических свойств от состава, являющегося проявлением «германатной аномалии». В полищелочной системе, содержащей катионы калия и лития в качестве модификаторов, 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 приведенного расчета 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 7.13). Очевидно, что данная температурная зависимость более выражена для состава с малым содержанием лития. Кроме того, можно заметить, что зависимость распределения Q^3 от состава носит нелинейный характер, что говорит о наличии полищелочного эффекта, который будет проявляться в нелинейной зависимости свойств, связанных со структурной релаксацией, от состава, в частности, T_g и вязкости. Кроме того, можно сказать, что проводящие

свойства стекол и расплавов, вероятно 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 .

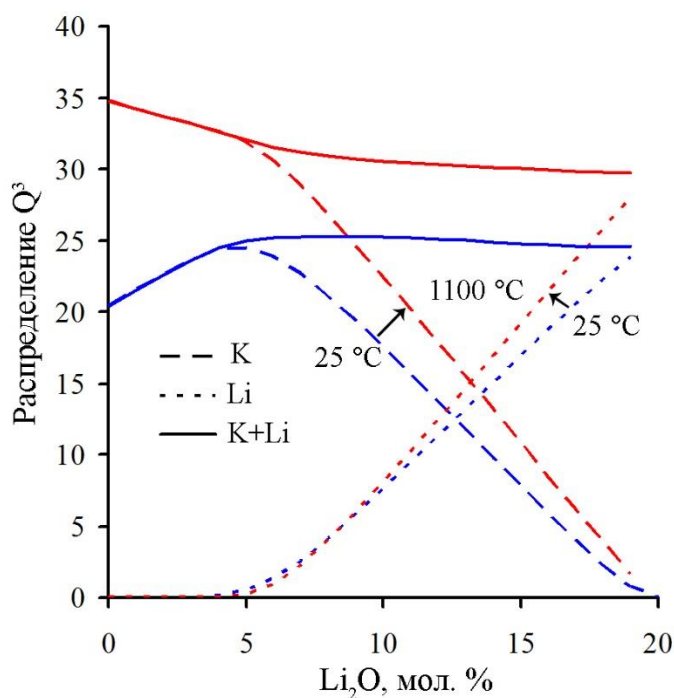


Рисунок 7.13. Распределение структурных единиц $Q^3(\text{Li})$ (мелкий пунктир) $Q^3(\text{K})$ (крупный пунктир) и их суммы Q^3 (сплошные линии) в зависимости от состава при 25 °C (линии синего цвета) и при 1100 °C (линии красного цвета).

На рисунке 7.14 приведены результаты моделирования структуры расплавов трехкомпонентной системы, содержащей в сумме 30 мол. % оксида щелочного металла. Из результатов спектроскопии комбинационного рассеяния (Глава 4) и физико-химического моделирования (Глава 6) бинарных щелочно-германатных систем известно, что основными структурными единицами стекол и расплавов составов 30LG и 30KG являются Q^3 -тетраэдры, которые можно обозначить как GeO_3O^- (O^- – немостиновый атом кислорода). Из рисунка 7.14 видно, что в составах полищелочных германатных стекол и расплавов в преобладающем большинстве содержатся структурные единицы GeO_3O^- , которые

перераспределяются между катионами калия и натрия в соответствии с их соотношением.

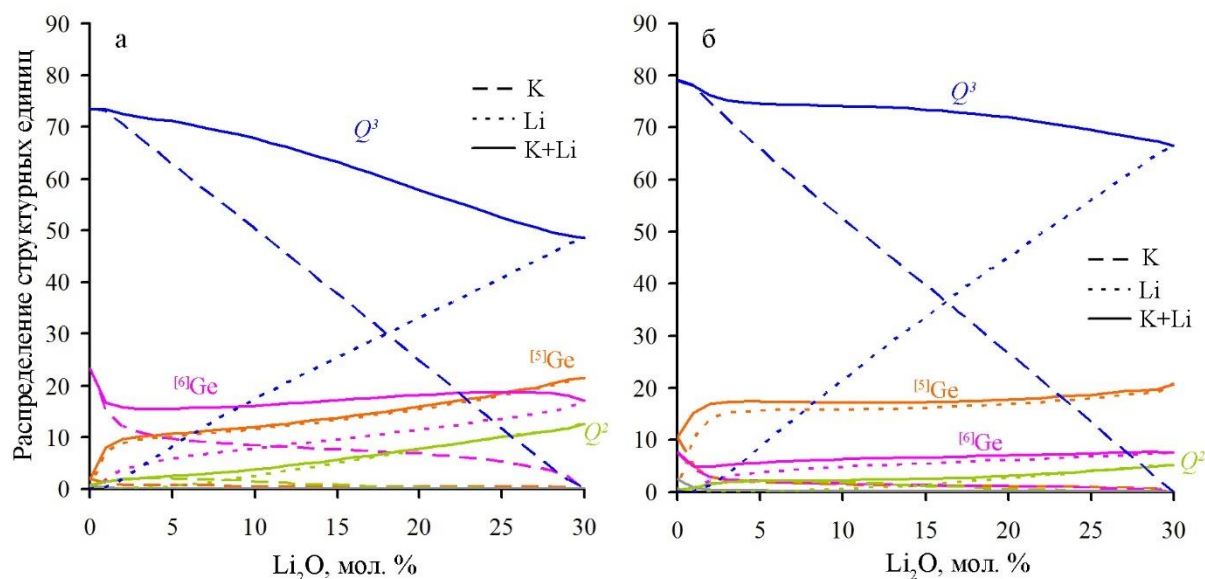


Рисунок 7.14. Распределение структурных единиц Q^3 , Q^2 , $[^5]Ge$ и $[^6]Ge$ в стеклах (а) и расплавах (б) составов 30(LK)G в зависимости от содержания Li_2O (крупный пунктир – калиевые структурные единицы, мелкий пунктир – литиевые структурные единицы, сплошная линия – их сумма).

Расплавы состава 30KG, кроме Q^3 - единиц содержат $[^5]Ge$ и $[^6]Ge$ в количествах около 10 мол. %. При замещении катионов калия на литий происходит перераспределение высококоординированных атомов германия, в результате чего, расплав состава 30LG содержит около 20 мол. % $[^5]Ge$, 8 мол. % $[^6]Ge$ и около 70 мол. % Q^3 – единиц. В сопоставлении со структурой стекол, распределение катионов-модификаторов разного типа среди анионных группировок различной степени полимеризации в катионно-анионных комплексах при высоких температурах в большей степени случайно (рисунок 7.14б). Однако связь группировок, содержащих высококоординированные атомы германия, с катионами калия и лития в расплавах состава 30(LK)G оказывается упорядоченной при высоких температурах. Физико-химическое моделирование структуры расплавов данного состава, показало, что при понижении температуры роль энтропийного фактора в энергетике этих комплексов уменьшается, и равновесие в расплавах 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 переходе расплав-стекло. Из результатов физико-химического моделирования следует, что при понижении температуры распределение в целом становится более упорядоченным, что несомненно оказывает влияние на особенности строения и свойства стекол. При стекловании расплава равновесие реакции 7.8 сдвигается влево, причем в случае литиевогерманатной системы этот сдвиг наиболее заметен. 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.

Интересно, что в расплавах, содержащих в сумме 30 мол. % оксида лития и калия, среди высококоординированных атомов германия, координируемых атомами лития на всем протяжении изменения составов, преобладают $^{[5]}\text{Ge}$. При этом 30LG находится намного дальше по содержанию Li_2O (30 мол. % Li_2O) от стехиометрического соединения, в котором кристаллизуется $\text{Li}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$, содержащий в своем составе $^{[5]}\text{Ge}$ (11 мол. % Li_2O), чем $\text{Li}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$, в составе которого есть $^{[6]}\text{Ge}$ (~18 мол. % Li_2O). Для калиевогерманатой составляющей наблюдается обратная ситуация – в расплавах и стеклах в значительном количестве присутствует только $^{[6]}\text{Ge}$, координируемый катионами калия. Стеклование расплава с содержанием K_2O от 25 до 30 мол. % приводит к преобладанию $^{[6]}\text{Ge}(\text{K})$ среди высококоординированных атомов германия, тогда как в стеклах этой же системы, но содержащих от 5 до 30 мол. % оксида лития, преобладают структурные единицы, содержащие $^{[5]}\text{Ge}(\text{Li})$. Таким образом, результаты физико-химического моделирования согласуются 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 $\text{GeO}_6^{2-} \cdot 2\text{K}^+$ (рисунки 6.16. и 6.17).

Подводя итог, можно сказать, что отклонение от аддитивности динамических свойств полищелочных стекол и расплавов очевидно связано с избирательностью катионов-модификаторов при распределении между структурными единицами различного типа. Очевидно, что в расплаве катионы-модификаторы, связанные с анионными группировками не ковалентными, а более слабыми ионными связями, находятся в динамическом равновесии, характеризующем непрерывное разрушение и создание этих катионно-анионных комплексов. Это в какой-то степени согласуется с полиэлектролитной моделью, согласно которой динамическое равновесие между катионами и анионами описывается путем введения «свободных» и «связанных» катионов-модификаторов. Образование «связанных» катионов-модификаторов в этой модели объясняется тем, что за счет большого заряда полимеризованных анионных группировок они приобретают способность в определенной мере удерживать противоположно заряженные катионы. Величина отклонения физико-химических свойств (диффузии, например) от линейного поведения зависит от разницы ионных потенциалов катионов, входящих в состав полищелочного стекла. При стекловании структура этих отдельных участков расплава будет меняться согласно тому, какое влияние оказывает температура на структуру каждой отдельно взятой бинарной системы. Происходящие перераспределения катионов-модификаторов между структурными единицами даже одного типа обнаружены при интерпретации результатов физико-химического моделирования полищелочной системы в зависимости от температуры (рисунки 7.9, 7.12, 7.13). 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 позволяет 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, в составе этой полищелочной системы можно выделить Q^4 , $Q^3(\text{Li})$ и $Q^3(\text{K})$, $Q^2(\text{Li})$ и $Q^2(\text{K})$ – структурные единицы, что следует из логических размышлений и подтверждается спектроскопическими исследованиями. Исходя из полученных в данной работе результатов, условно цепочечные структурные мотивы представляют из себя Li^+K^+Q^2 – комплексы, обогащенные катионами лития, тогда как слоистые структурные единицы можно обозначить, как Li^+K^+Q^3 , содержащие с некоторым преобладанием катионы калия. Такой подход может быть объяснением уменьшения диффузии катионов при смещении щелочных катионов в стекле. Вероятно, в участках типа Li^+K^+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 Li^+K^+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 укладывается средний порядок в стекле, предложенный Гаскеллом в 1998 году [24]. Зависимость состава свойств, связанных со структурной релаксацией, таких как вязкости и температуры стеклования, объясняется неравномерным распределением катионов-модификаторов между структурными единицами одного типа. То есть само наличие областей типа Li^+K^+Q^2 и Li^+K^+Q^3 не должно было бы сказаться на отклонение от аддитивности вязкости или температуры стеклования стекла (расплава). Однако, способность полищелочного

расплава находится 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 (рисунки 7.2, 7.3, 7.11), говорит о значительном влиянии среднего порядка в полищелочных системах на их свойства. Полученные выводы 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. Это согласуется с данными [321], которые на основании своих экспериментов пришли к выводу, что влияние смещения щелочных катионов на вязкость и электропроводность необходимо рассматривать отдельно.

Выводы

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 $\text{K}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ в зависимости от температуры и состава. Показано, что физико-химическое моделирование методом минимизации энергии Гиббса может успешно применяться 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 упорядочивается 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 $^{[6]}\text{Ge}$, что объясняет отклонение от аддитивности ряда динамических свойств полищелочных стекол (в т.ч. ионной проводимости). Кроме того, обнаруженное с помощью физико-химического моделирования отклонение от аддитивности распределения структурных единиц, является объяснением полищелочного эффекта для свойств стекол, связанных со структурной релаксацией (в т. ч. температуры стеклования).

ОСНОВНЫЕ 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 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$. 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 $^{[5]}\text{Ge}$ и $^{[6]}\text{Ge}$.

3. Проведено физико-химическое моделирование структуры расплавов систем $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ 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 $\text{Li}_2\text{O-GeO}_2$, $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2$ и $\text{K}_2\text{O-GeO}_2$ определены диапазоны существования структурных единиц, содержащих $^{[4]}\text{Ge}$, $^{[5]}\text{Ge}$ и $^{[6]}\text{Ge}$. 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 ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 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 Oppenheim, A. L. Glass and glassmaking in ancient mesopotamia / A. L. Oppenheim, R. H. Brill, D. Barag, A. von Saldern, 1970. – 242 p.
- 6 Deubener, J. Updated definition of glass-ceramics / J. Deubener, M. Allix, M. J. Davis, A. Duran, T. Höche, T. Honma, T. Komatsu, S. Krüger, I. Mitra, R. Müller, S. Nakane, M. J. Pascual, J. W. P. Schmelzer, E. D. Zanotto, S. Zhou // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2018. – Vol. 501. – P. 3-10.
- 7 Mysen, B. Glass versus melt / B. Mysen, P. Richet // *Silicate glasses and melts (second edition)*. Elsevier, 2019. – P. 39-75.
- 8 Shelby, J. E. Introduction to glass science and technology / J. E. Shelby. – Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2005. – 292 p.
- 9 Zanotto, E. D. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate / E. D. Zanotto, J. C. Mauro // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2017. – Vol. 471. – P. 490-495.
- 10 Мазурин, О. В. Стеклование / О. В. Мазурин. – Л.: Наука, 1986. – 158 с.

- 11 Moynihan, C. T. Structural relaxation and the glass transition / C. T. Moynihan // *Reviews of Mineralogy*. – 2018. – Vol. 32. – P. 1-20.
- 12 Мазурин, О. В. В защиту традиционного подхода к определению термина "стекло" / О. В. Мазурин // *Физика и химия стекла*. – 1991. – Т. 17, № 3. – С. 514-517.
- 13 Немилов, С. В. К определению понятия "стеклообразное состояние" / С. В. Немилов // *Физика и химия стекла*. – 1991. – Т. 17, № 3. – С. 511-514.
- 14 Cavagna, A. Viscoelasticity and metastability limit in supercooled liquids / A. Cavagna, A. Attanasi, J. Lorenzana // *Physical Review Letters*. – 2005. – Vol. 95. – P. 115702.
- 15 Zanutto, E. D. Do cathedral glasses flow? - Additional remarks / E. D. Zanutto, P. K. Gupta // *American Journal of Physics*. – 1999. – Vol. 67, No. 3. – P. 260-262.
- 16 Лебедев, А. А. О полиморфизме и отжиге стекол / А. А. Лебедев // *Труды Государственного оптического института им. С.И. Вавилова*. – 1921. – Т. 2, №. 10. – С. 1-20.
- 17 Randall, J. T. The diffraction of X-rays and electrons by amorphous solids, liquids and glasses / J. T. Randall. – London, 1934. – 336 p.
- 18 Займан, Дж. Модели беспорядка / Д. Займан. – М.: Мир, 1982. – 591 с.
- 19 Гребенщиков, И. В. О химической стойкости стекла / И. В. Гребенщиков, Т. А. Фаворская // *Труды Государственного оптического института им. С.И. Вавилова*. – 1931. – Т. 7, № 72. – С. 1-26.
- 20 Porai-Koshits, E. A. Low-angle X-ray scattering by glasses / E. A. Porai-Koshits, N. S. Andreyev // *Nature*. – 1958. – Vol. 182, No. 4631. – P. 335-336.

- 21 White, W. B. Investigation of phase separation by Raman spectroscopy / W. B. White // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1982. – Vol. 49, No. 1. – P. 321-329.
- 22 Simon, F. Zum prinzip von der unerreichbarkeit des absoluten nullpunktes (On the principle of the inaccessibility of absolute zero) / F. Simon // *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*. – 1927. – Vol. 41. – P. 806-809.
- 23 Zachariasen, W. H. The atomic arrangement in glass / W. H. Zachariasen // *Journal of the American Chemical Society*. – 1932. – Vol. 54, No. 10. – P. 3841-3851.
- 24 Гаскелл, Ф. Х. Структура простых стекол. Беспорядок или порядок - дебаты продолжаются / Ф. Х. Гаскелл // *Физика и химия стекла*. – 1998. – Т. 24, № 3. – С. 266-277.
- 25 Phillips, J. C. Spectroscopic and morphological structure of tetrahedral oxide glasses / J. C. Phillips // *Solid State Physics*. – 1983. – Vol. 37. – P. 93-171.
- 26 Gaskell, P. H. The structure of non-crystalline materials / P. H. Gaskell, J. M. Parker, E. A. Davis. – London, New York: Taylor, 1983. – 609 p.
- 27 Wright, A. C. Neutron scattering from vitreous silica. V. The structure of vitreous silica: What have we learned from 60 years of diffraction studies? / A. C. Wright // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1994. – Vol. 179. – P. 84-115.
- 28 Hazen, R. Comparative crystal chemistry: Temperature, pressure, composition and the variation of crystal structure / R. Hazen, L. Finger. – Chichester and New York: John Wiley and Sons Ltd., 1982. – 231 p.
- 29 Либау, Р. Структурная химия силикатов / Р. Либау. – М.: Мир, 1987. – 356 с.
- 30 Hull, R. Silicate glasses: a class of amorphous materials / R. Hull, R. Osgood, J. Parisi, H. Warlimont, D. Hülsenberg, A. Harnisch, A. Bismarck // *Microstructuring of glasses*. – Berlin, Heidelberg: Springer, 2008. – P. 3-56.

- 31 Pauling, L. The principles determining the structure of complex ionic crystals / L. Pauling // Journal of the American Chemical Society. – 1929. – Vol. 51. – P. 1010-1026.
- 32 Schramm, C. M. ^{29}Si 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.
- 33 Liebau, F. The influence of cation properties on the conformation of silicate and phosphate anions / F. Liebau // Structure and bonding in crystals. – 1981. – Vol. 2. – P. 197-232.
- 34 Bockris, J. O'M. Viscous flow in silica and binary liquid silicates / J. O. M. Bockris, J. D. Mackenzie, J. A. Kitchener // Transactions of the Faraday Society. – 1955. – Vol. 51, No. 0. – P. 1734-1748.
- 35 Mackenzie, J. D. The discrete ion theory and viscous flow in liquid silicates / J. D. Mackenzie // Transactions of the Faraday Society. – 1957. – Vol. 53. – P. 1488-1493.
- 36 Etchepare, J. Study by Raman spectroscopy of crystalline and glassy diopside / J. Etchepare // Amorphous Materials. J. Wiley, 1972. – P. 337-346.
- 37 Brawer, S. A. Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. I. The binary alkali silicates / S. A. Brawer, W. B. White // Journal of Chemical Physics. – 1975. – Vol. 63, No. 6. – P. 2421-2432.
- 38 Maekawa, H. The structural groups of alkali silicate glasses determined from ^{29}Si MAS-NMR / H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura, T. Yokokawa // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1991. – Vol. 127, No. 1. – P. 53-64.
- 39 Polyakov, V. B. Analysis of disproportionation of Q^n structons in the simulation of the structure of melts in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ system / V. B. Polyakov, A. A. Ariskin,

A. V. Shil'dt // Glass Physics and Chemistry. – 2010. – Vol. 36, No. 5. – P. 579-588.

40 Анфилов, В. Н. Структура силикатных расплавов / В. Н. Анфилов, И. Б. Бобылев, В. Н. Быков // Физика и химия стекла. – 1987. – Т. 13, № 3. – С. 328-333.

41 Есин, О. А. Электролитическая природа жидких шлаков / О. А. Есин. – Свердловск, 1946. – 41 с.

42 Bockris, J. O'M. Viscosity and the structure of molten silicates / J. O. M. Bockris, D. C. Lowe // Proceedings of the Royal Society A. – 1954. – Vol. 226, No. 1167. – P. 423-435.

43 Flory, P. J. Principles of polymer chemistry / P. J. Flory. – New York: Cornell Univ. Press., 1973. – 672 p.

44 Masson, C. R. Activities and ionic distributions in liquid silicates: application of polymer theory / C. R. Masson, I. B. Smith, S. G. Whiteway // Canadian Journal of Chemistry. – 1970. – Vol. 48, No. 9. – P. 1456-1464.

45 Masson, C. R. Thermodynamics and constitution of silicate slags / C. R. Masson // The Journal of the Iron and Steel Institute. – 1972. – Vol. 210. – P. 89-98.

46 Новиков, В. К. Развитие полимерной модели силикатных расплавов / В. К. Новиков // Расплавы. – 1987. № 6. – С. 21-23.

47 Ispas, S. Structural properties of glassy and liquid sodium tetrasilicate: comparison between ab initio and classical molecular dynamics simulations / S. Ispas, M. Benoit, P. Jund, R. Jullien // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2002. – Vol. 307-310. – P. 946-955.

48 Mysen, B. Structure of metal oxide-silica systems / B. Mysen, P. Richet // Silicate glasses and melts (second edition). Elsevier, 2019. – P. 223-262.

- 49 Mysen, B. O. Evidence from olivine/melt element partitioning that nonbridging oxygen in silicate melts are not equivalent / B. O. Mysen, J. Shang // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2005. – Vol. 69, No. 11. – P. 2861-2875.
- 50 Lee, S. K. Nature of cation mixing and ordering in Na-Ca silicate glasses and melts / S. K. Lee, J. F. Stebbins // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2003. – Vol. 107, No. 14. – P. 3141-3148.
- 51 Buckermann, W. A. Further ^{29}Si MAS NMR study on binary alkali silicate glasses / W. A. Buckermann, W. Muller-Warmuth, G. Frischat // *Glastech. Ber.* – 1992. – Vol. 65. – P. 18-21.
- 52 Mysen, B. O. Silicate melts at magmatic temperatures-in-situ structure determination to 1651 °C and effect of temperature and bulk composition on the mixing behavior of structural units / B. O. Mysen, J. D. Frantz // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 1994. – Vol. 117, No. 1. – P. 1-14.
- 53 Meshalkin, A. B. The complex investigation of the phase equilibria and melt characteristics in borate and silicate systems / A. B. Meshalkin, A. B. Kaplun // *Journal of Crystal Growth*. – 2005. – Vol. 275, No. 1. – P. e115-e119.
- 54 Konar, B. Coupled experimental phase diagram study and thermodynamic modeling of the Li_2O - Na_2O - SiO_2 system / B. Konar, P. Hudon, I.-H. Jung // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 38, No. 4. – P. 2074-2089.
- 55 Kahlenberg, V. Structural chemistry of anhydrous sodium silicates - a review / V. Kahlenberg // *Chimia (Aarau)*. – 2010. – Vol. 64, No. 10. – P. 716-22.
- 56 Kim, D.-G. Coupled experimental study and thermodynamic optimization of the K_2O - SiO_2 system / D.-G. Kim, M.-A. Van Ende, P. Hudon, I.-H. Jung // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2017. – Vol. 471. – P. 51-64.

57 Власов, А. Г. Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов / А. Г. Власов, В. А. Флоринская. – М.: Химия, 1972. – 304 с.

58 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.

59 Демкина, Л. И. Координационное состояние и свойства оксида германия в стекле / Л. И. Демкина // *Физика и химия стекла*. – 1990. – Т. 16, № 3. – С. 321-330.

60 Goldschmidt, V. M. Die rutil modifikation des germaniumdioxyds (The rutile modification of germanium dioxide) / V. M. Goldschmidt // *Zeitschrift für Physikalische Chemie (Z. Phys. Chem.)* – 1932. – Vol. B-17. – P. 172-176.

61 Пржевуский, А. К. Оптическое материаловедение: моделирование оптических материалов и процессов / А. К. Пржевуский. – СПб: СПб ГУИТМО, 2008. – 125 с.

62 Фельц, А. Аморфные стеклообразующие системы / А. Фельц. – М.: Мир, 1986. – 556 с.

63 Маргарян, А. А. Германатные стёкла / А. А. Маргарян. – Ереван: Изд-во Айаста, 1988. – 122 с.

64 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, № 1. – С. 434-443.

65 Дембовский, С. А. Стеклообразование / С. А. Дембовский, Е. А. Чечеткина. – М.: Наука, 1990. – 279 с.

66 Роусон, Г. Неорганические стеклообразующие системы / Г. Роусон. – М.: Мир, 1970. – 312 с.

- 67 Deringer, V. L. Ab initio study of the high-temperature phase transition in crystalline GeO_2 / V. L. Deringer, M. Lumeij, R. P. Stoffel, R. Dronskowski // *Journal of Computational Chemistry*. – 2013. – Vol. 34, No. 27. – P. 2320-2326.
- 68 Durben, D. J. Raman spectroscopic study of the pressure-induced coordination change in GeO_2 glass / D. J. Durben, G. H. Wolf // *Physical Review B*. – 1991. – Vol. 43, No. 3. – P. 2355-2363.
- 69 Jorgensen, J. D. Compression mechanisms in α -quartz structures SiO_2 and GeO_2 / J. D. Jorgensen // *Journal of Applied Physics*. – 1978. – Vol. 49, No. 11. – P. 5473-5478.
- 70 Wolf, G. H. Pressure induced collapse of the tetrahedral framework in crystalline and amorphous GeO_2 / G. H. Wolf, S. Wang, C. A. Herbst, D. J. Durben, W. F. Oliver, Z. C. Kang, K. Halvorson // *High-Pressure Research: Application to Earth and Planetary Sciences*. 1992. – P. 503-517.
- 71 Itie, J. P. Pressure-induced coordination changes in crystalline and vitreous GeO_2 / J. P. Itie, A. Polian, G. Calas, J. Petiau, A. Fontaine, H. Tolentino // *Physical Review Letters*. – 1989. – Vol. 63, No. 4. – P. 398-401.
- 72 Kono, Y. Ultrahigh-pressure polyamorphism in GeO_2 glass with coordination number > 6 / Y. Kono, C. Kenney-Benson, D. Ikuta, Y. Shibazaki, Y. Wang, G. Shen // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2016. – Vol. 113, No. 13. – P. 3436-3441.
- 73 Guthrie, M. Formation and structure of a dense octahedral glass / M. Guthrie, C. A. Tulk, C. J. Benmore, J. Xu, J. L. Yarger, D. D. Klug, J. S. Tse, H. k. Mao, R. J. Hemley // *Physical Review Letters*. – 2004. – Vol. 93, No. 11. – P. 115502.
- 74 Ohtaka, O. XAFS study of GeO_2 glass under pressure / O. Ohtaka, A. Yoshiasa, H. Fukui, K. Murai, M. Okube, H. Takebe, Y. Katayama, W. Utsumi // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2002. – Vol. 14, No. 44. – P. 10521-10524.

75 Lelong, G. Evidence of fivefold-coordinated Ge atoms in amorphous GeO_2 under pressure using inelastic X-ray scattering / G. Lelong, L. Cormier, G. Ferlat, V. Giordano, G. S. Henderson, A. Shukla, G. Calas // *Physical Review B*. – 2012. – Vol. 85, No. 13. – P. 134202.

76 Petitgirard, S. Density of amorphous GeO_2 to 133 GPa with possible pyritelike structure and stiffness at high pressure / S. Petitgirard, G. Spiekermann, K. Glazyrin, J. Garrevoet, M. Murakami // *Physical Review B*. – 2019. – Vol. 100, No. 21. – P. 214104.

77 Imaoka, M. Studies of the glass-formation range of germanate systems / M. Imaoka, T. Yamazaki // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 1964. – Vol. 72. – P. 182-191.

78 Alderman, O. L. G. The germanate anomaly in alkaline earth germanate glasses / O. L. G. Alderman, A. C. Hannon, S. Feller, R. Beanland, D. Holland // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – Vol. 121, No. 17. – P. 9462-9479.

79 Rada, M. Evolution of the germanium–oxygen coordination number in lithium-lead-germanate glasses / M. Rada, N. Aldea, Z. H. Wu, Z. Jing, S. Rada, E. Culea, S. Macavei, R. Balan, R. C. Suci, R. V. Erhan, V. Bodnarchuk // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2016. – Vol. 437. – P. 10-16.

80 Arima, H. Local structure around Ge in lithium germanate glasses analyzed by AXS and EXAFS techniques / H. Arima, T. Kawamata, K. Sugiyama // *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*. – 2015. – Vol. 110. – P. 60-64.

81 Иванова, Т. Н. Структура германатных стекол и расплавов по данным колебательной спектроскопии : дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Иванова Татьяна Николаевна. – Екатеринбург, 2013. – 145 с.

82 Ashton-Patton, M. M. Properties of mixed alkali germanate glasses : PhD thesis in glass science / Ashton-Patton Melissann Marie. – New York, 2008. – 240 p.

- 83 Xue, X. Pressure-induced silicon coordination and tetrahedral structural changes in alkali oxide-silica melts up to 12 GPa: NMR, Raman, and infrared spectroscopy / X. Xue, J. F. Stebbins, M. Kanzaki, P. F. McMillan, B. Poe // *American Mineralogist*. – 1991. – Vol. 76. – P. 8-26.
- 84 Иванов, А. О. К вопросу о строении простых германатных стекол / А. О. Иванов, К. С. Евстропьев // *Доклады Академии наук СССР*. – 1962. – Т. 145. – С. 797-800.
- 85 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.
- 86 Ефимов, А. М. Рефракция каркаса и структура силикатных, боратных и германатных стекол / А. М. Ефимов, Е. К. Мазурина // *Физика и химия стекла*. – 1977. – Т. 3, № 1. – С. 37-47.
- 87 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.
- 88 Zhang, W. J. New insights into the structure and physical properties of sodium and potassium germanate glass via the phase diagram approach / W. J. Zhang, W. C. Wang, Q. Y. Zhang, Z. H. Jiang // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2017. – Vol. 475. – P. 108-115.
- 89 Alvarado-Rivera, J. Effect of CeO₂ on the glass structure of sodium germanate glasses / J. Alvarado-Rivera, D. A. Rodríguez-Carvajal, M. d. C. Acosta-Enríquez, M. B. Manzanares-Martínez, E. Álvarez, R. Lozada-Morales, G. C. Díaz, A. Leon, M. E. Zayas, J. Mauro // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2014. – Vol. 97, No. 11. – P. 3494-3500.

- 90 Henderson, G. S. Q speciation in alkali germanate glasses / G. S. Henderson, L. G. Soltay, H. M. Wang // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2010. – Vol. 356. – P. 2480-2485.
- 91 Hoppe, U. The structure of potassium germanate glasses – a combined X-ray and neutron scattering study / U. Hoppe, R. Kranold, H. J. Weber, J. Neuefeind, A. C. Hannon // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2000. – Vol. 278, No. 1. – P. 99-114.
- 92 Kamitsos, E. I. Raman and infrared structural investigation of $x\text{Rb}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{GeO}_2$ glasses / E. I. Kamitsos, Y. D. Yiannopoulos, M. A. Karakassides, G. D. Chrysikos, H. Jain // *Journal of Physical Chemistry*. – 1996. – Vol. 100, No. 28. – P. 11755-11765.
- 93 Harbrecht, B. $\text{K}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$: 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.
- 94 Kamiya, K. Structure analysis of $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{GeO}_2$ glass based on X-ray diffraction / K. Kamiya, T. Yoko, Y. Miki, Y. Itoh, S. Sakka // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1987. – Vol. 91, No. 2. – P. 279-292.
- 95 Cox, A. D. An exafs study of the structure of lithium germanate glasses / A. D. Cox, P. W. McMillan // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1981. – Vol. 44, No. 2. – P. 257-264.
- 96 Кунина, О. С. Моделирование структуры и расчет коэффициентов диффузии стекол состава $(x)\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{GeO}_2$ методом молекулярной динамики / О. С. Кунина, Э. М. Кольцова // *Фундаментальные исследования*. – 2012. № 9. – С. 157-161.
- 97 Du, L.-S. Oxygen sites and network coordination in sodium germanate glasses and crystals: high-resolution oxygen-17 and sodium-23 NMR / L.-S. Du, J. F.

Stebbins // The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – Vol. 110, No. 25. – P. 12427-12437.

98 Watanabe, K. Molecular dynamics simulation of sodium germanate glasses and the germanate anomaly / K. Watanabe, T. Sakai // Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B. – 2017. – Vol. 58, No. 1. – P. 15-20.

99 Karthikeyan, A. Structural anomaly in sodium germanate glasses by molecular dynamics simulation / A. Karthikeyan, R. M. Almeida // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2001. – Vol. 281, No. 1. – P. 152-161.

100 Nanba, T. Molecular dynamic simulation on the structure of sodium germanate glasses / T. Nanba, J. Kieffer, Y. Miura // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2000. – Vol. 277, No. 2. – P. 188-206.

101 Yiannopoulos, Y. D. Medium range order in glass and the 'germanate anomaly' effect / Y. D. Yiannopoulos, C. P. E. Varsamis, E. I. Kamitsos // Chemical Physics Letters. – 2002. – Vol. 359, No. 3. – P. 246-252.

102 Hussin, R. Experimental capability of high resolution O^{17} using double rotation on crystalline sodium enneagermanate / R. Hussin, R. Dupree, A. Samoson, L. M. Bull // Jurnal Teknologi. – 2002. – Vol. 36 (C). – P. 1-12.

103 Шелби, Дж. Структура, свойства и технология стекла / Дж. Шелби. – М.: Мир, 2006. – 288 с.

104 Henderson, G. S. The structure of glasses along the Na_2O-GeO_2 join / G. S. Henderson, M. E. Fleet // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1991. – Vol. 134, No. 3. – P. 259-269.

105 Weber, H. J. Bond volumes in crystals and glasses and a study of the germanate anomaly / H. J. Weber // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1999. – Vol. 243, No. 2. – P. 220-232.

- 106 Сигаев, В. Н. Нейтронографическое исследование структурного состояния иона Ge^{4+} в германатных стеклах / В. Н. Сигаев, И. И. Ямзин // Физика и химия стекла. – 1978. – Т. 4, № 3. – С. 256-262.
- 107 McMillan, P. F. Structural studies of silicate glasses and melts-applications and limitations of Raman spectroscopy / P. F. McMillan // American Mineralogist. – 1984. – Vol. 69, No. 7-8. – P. 622-644.
- 108 Piriou, B. The high-frequency vibrational spectra of vitreous and crystalline orthosilicates / B. Piriou, P. McMillan // American Mineralogist. – 1983. – Vol. 68, No. 3-4. – P. 426-443.
- 109 Matson, D. W. The structure of high-silica alkali-silicate glasses. A Raman spectroscopic investigation / D. W. Matson, S. K. Sharma, J. A. Philpotts // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1983. – Vol. 58, No. 2-3. – P. 323-352.
- 110 Mysen, B. O. The structure of silicate melts: Implications for chemical and physical properties of natural magma / B. O. Mysen, D. Virgo, F. A. Seifert // Reviews of Geophysics. – 1982. – Vol. 20, No. 3. – P. 353-383.
- 111 Mysen, B. O. Structure of silicate melts at high temperature: In-situ measurements in the system BaO-SiO_2 to 1669 °C / B. O. Mysen, J. D. Frantz // American Mineralogist. – 1993. – Vol. 78, No. 7-8. – P. 699-709.
- 112 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.
- 113 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.

114 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.

115 Королева, О. Н. Термодинамическое моделирование и спектроскопия комбинационного рассеяния силикатных расплавов : дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Королева Ольга Николаевна. – Екатеринбург, 2009. – 154 с.

116 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.

117 Fuss, T. Ex situ XRD, TEM, IR, Raman and NMR spectroscopy of crystallization of lithium disilicate glass at high pressure / T. Fuss, A. Mogus-Milankovic, C. S. Ray, C. E. Lesher, R. Youngman, D. E. Day // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2006. – Vol. 352, No. 38-39. – P. 4101-4111.

118 Анфилогов, В. Н. Силикатные расплавы / В. Н. Анфилогов, В. Н. Быков, А. А. Осипов. – М.: Наука, 2005. – 357 с.

119 You, J. L. Quantum chemistry study on superstructure and Raman spectra of binary sodium silicates / J. L. You, G. C. Jiang, H. Y. Hou, H. Chen, Y. Q. Wu, K. D. Xu // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2005. – Vol. 36, No. 3. – P. 237-249.

120 Быков, В. Н. Структура расплавов системы $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ по данным спектроскопии комбинационного рассеяния и термодинамического моделирования / В. Н. Быков, О. Н. Королева, А. А. Осипов // *Расплавы*. – 2008. № 3. – С. 50-59.

121 Larson, C. A ^{29}Si MAS NMR study of silicate glasses with a high lithium content / C. Larson, J. Doerr, M. Affatigato, S. Feller, D. Holland, M. E. Smith // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2006. – Vol. 18, No. 49. – P. 11323-11331.

- 122 Furukawa, T. Raman spectroscopic investigation of the structure and crystallization of binary alkali germanate glasses / T. Furukawa, W. B. White // *Journal of Materials Science*. – 1980. – Vol. 15, No. 7. – P. 1648-1662.
- 123 Koroleva, O. N. Raman spectroscopy of the structures of $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ and $\text{Li}_2\text{O-GeO}_2$ melts / O. N. Koroleva, T. N. Ivanova // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2014. – Vol. 2014, No. 2. – P. 140-146.
- 124 Ivanova, T. N. Raman spectroscopy of glasses and melt $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2$ system / T. N. Ivanova, V. N. Bykov // *Melts (Raspilavy)*. – 2010. – Vol. 1. – P. 64-67.
- 125 Weinert, C. S. ^{73}Ge nuclear magnetic resonance spectroscopy of germanium compounds / C. S. Weinert // *ISRN Spectroscopy*. – 2012. – Vol. 2012. – P. 718050.
- 126 Michaelis, V. K. ^{73}Ge solid-state NMR of germanium oxide materials: Experimental and theoretical studies / V. K. Michaelis, S. Kroeker // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – Vol. 114, No. 49. – P. 21736-21744.
- 127 Fáy, E. Die kristallstruktur des kaliumoktagermanats, $\text{K}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$ (The crystal structure of potassium octagermanate, $\text{K}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$) / E. Fáy, H. Völlenkle, A. Wittmann // *Zeitschrift Fur Kristallographie - Crystalline Materials*. – 1973. – Vol. 138. – P. 439-448.
- 128 Белов, Г. В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы / Г. В. Белов. – М.: Научный мир, 2002. – 184 с.
- 129 Gökçe, M. Spectroscopic investigations of Dy^{3+} doped borogermanate glasses for laser and wLED applications / M. Gökçe, D. Koçyiğit // *Optical Materials*. – 2019. – Vol. 89. – P. 568-575.
- 130 Yuliantini, L. Yellow and blue emission from $\text{BaO-(ZnO/ZnF}_2\text{)B}_2\text{O}_3\text{TeO}_2$ glasses doped with Dy^{3+} for laser medium and scintillation material applications / L. Yuliantini, E. Kaewnuam, R. Hidayat, M. Djamal, K. Boonin, P. Yasaka, C.

Wongdeeying, N. Kiwsakunkran, J. Kaewkhao // *Optical Materials*. – 2018. – Vol. 85. – P. 382-390.

131 Wang, T. Coordination of $Zr^{4+}/Hf^{4+}/Nb^{5+}/Ta^{5+}$ in silicate melts: insight from first principles molecular dynamics simulations / T. Wang, X. Liu, Y. Sun, X. Lu, R. Wang // *Chemical Geology*. – 2020. – Vol. 555. – P. 119814.

132 Ghosh, D. B. Effects of valence and spin of Fe in $MgSiO_3$ melts: Structural insights from first-principles molecular dynamics simulations / D. B. Ghosh, B. B. Karki // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2020. – Vol. 279. – P. 107-118.

133 Guillot, B. A computer simulation study of natural silicate melts. Part I: Low pressure properties / B. Guillot, N. Sator // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2007. – Vol. 71, No. 5. – P. 1249-1265.

134 Ganster, P. Structural properties of a calcium aluminosilicate glass from molecular-dynamics simulations: A finite size effects study / P. Ganster, M. Benoit, W. Kob, J.-M. Delaye // *Journal of Chemical Physics*. – 2004. – Vol. 120, No. 21. – P. 10172-10181.

135 Rossano, S. EXAFS and Molecular Dynamics combined study of $CaO-FeO-2SiO_2$ glass. New insight into site significance in silicate glasses / S. Rossano, A. Ramos, J. M. Delaye, S. Creux, A. Filipponi, C. Brouder, G. Calas // *Europhysics Letters*. – 2000. – Vol. 49, No. 5. – P. 597-602.

136 Matsui, M. Molecular dynamics simulation of structures, bulk moduli, and volume thermal expansivities of silicate liquids in the system $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ / M. Matsui // *Geophysical Research Letters*. – 1996. – Vol. 23, No. 4. – P. 395-398.

137 Akasaka, Y. Diffraction study of $Li_2O \cdot SiO_2$ glass with computer simulation / Y. Akasaka, H. Inoue, I. Yasui // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1992. – Vol. 150, No. 1. – P. 92-96.

- 138 Kubicki, J. D. Molecular dynamics simulations of SiO₂ melt and glass: Ionic and covalent models / J. D. Kubicki, A. C. Lasaga // *American Mineralogist*. – 1988. – Vol. 73. – P. 941-955.
- 139 Shimizu, M. Substitutional reaction in Si–O network of molecular dynamics-modeled liquid Na₂SiO₃: Microscopic and statistical study / M. Shimizu, A. N. Cormack, L. Wang, M. Nishi, K. Hirao, Y. Shimotsuma, K. Miura // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2019. – Vol. 102, No. 8. – P. 4431-4439.
- 140 Jabraoui, H. Molecular dynamics simulation of thermodynamic and structural properties of silicate glass: Effect of the alkali oxide modifiers / H. Jabraoui, E. M. Achhal, A. Hasnaoui, J. L. Garden, Y. Vaills, S. Ouaskit // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2016. – Vol. 448. – P. 16-26.
- 141 Anh, N. M. Densification mechanism of GeO₂ glass under high pressure: Insight from analyzation and visualization of molecular dynamics data / N. M. Anh, N. T. T. Trang, T. T. Nguyet, N. V. Linh, N. V. Hong // *Computational Materials Science*. – 2020. – Vol. 177. – P. 109597.
- 142 Marrocchelli, D. High-pressure behaviour of GeO₂: a simulation study / D. Marrocchelli, M. Salanne, P. A. Madden // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2010. – Vol. 22, No. 15. – P. 152102.
- 143 Zhu, X. F. First-principles molecular dynamics simulations of the structure of germanium dioxide under pressures / X. F. Zhu, L. F. Chen // *Physica B: Condensed Matter*. – 2009. – Vol. 404, No. 21. – P. 4178-4184.
- 144 Peralta, J. Structural and vibrational properties of amorphous GeO₂: a molecular dynamics study / J. Peralta, G. Gutiérrez, J. Rogan // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2008. – Vol. 20, No. 14. – P. 145215.
- 145 Shanavas, K. V. Classical molecular dynamics simulations of behavior of GeO₂ under high pressures and at high temperatures / K. V. Shanavas, N. Garg, S. M. Sharma // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 73, No. 9. – P. 094120.

- 146 Welch, R. S. Topological model of alkali germanate glasses and exploration of the germanate anomaly / R. S. Welch, C. J. Wilkinson, Y.-T. Shih, M. S. Bødker, A. V. DeCeanne, M. M. Smedskjaer, L. Huang, M. Affatigato, S. A. Feller, J. C. Mauro // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2020. – Vol. 103, No. 8. – P. 4224-4233.
- 147 Hannon, A. C. A model for the Ge–O coordination in germanate glasses / A. C. Hannon, D. Di Martino, L. F. Santos, R. M. Almeida // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2007. – Vol. 353, No. 18. – P. 1688-1694.
- 148 Osipov, A. A. New approach to modeling of a local structure of silicate glasses and melts / A. A. Osipov, L. M. Osipova // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2013. – Vol. 410. – P. 012019.
- 149 Чудненко, К. В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения / К. В. Чудненко. – Новосибирск: Гео, 2010. – 287 с.
- 150 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.
- 151 Крайнов, С. Р. Обзор термодинамических компьютерных программ, используемых в США при геохимическом изучении подземных вод. Система компьютеризации научных лабораторий США / С. Р. Крайнов // *Геохимия*. – 1993. № 5. – С. 685-695.
- 152 Plummer, L. N. Geochemical modeling of water-rock interaction: past, present, future / L. N. Plummer // *7th International Symposium on Water-Rock Interaction*. – Rotterdam, Balkema, – 1992. – P. 22-33.
- 153 Nordstrom, P. K. A comparison of computerized chemical modes for equilibrium calculations in aqueous systems. *Thermodynamics of aqueous systems*

/ P. K. Nordstrom, L. N. Plummer, T. M. L. Wigley // ACS Symposium Series. – 1979. – Vol. 93. – P. 857-892.

154 Ghiorso, M. S. An equation of state for silicate melts. III. Analysis of stoichiometric liquids at elevated pressure: shock compression data, molecular dynamics simulations and mineral fusion curves / M. S. Ghiorso // American Journal of Science. – 2004. – Vol. 304, No. 8-9. – P. 752-810.

155 Ghiorso, M. S. The pMELTS: A revision of MELTS for improved calculation of phase relations and major element partitioning related to partial melting of the mantle to 3 GPa / M. S. Ghiorso, M. M. Hirschmann, P. W. Reiners, V. C. Kress // Geochemistry, Geophysics, Geosystems. – 2002. – Vol. 3, No. 5. – P. 1-35.

156 Кашик, С. А. Физико-химическая теория образования зональности в коре выветривания. / С. А. Кашик, И. К. Карпов. – Новосибирск: Наука, 1978. – 160 с.

157 Карпов, И. К. Разработка теоретических основ физико-химического моделирования природных процессов минералообразования на ЭВМ / И. К. Карпов // Фундаментальные исследования. Наука о Земле. – Новосибирск: Наука, 1977. – С. 91-94.

158 Карпов, И. К. Локальный принцип и алгоритмы расчета на ЭВМ необратимой эволюции геохимических систем / И. К. Карпов // Доклады Академии наук СССР. – 1972. – Т. 205, № 1. – С. 209-212.

159 Карпов, И. К. Оптимальное программирование в физико-химическом моделировании обратимых и необратимых процессов минералообразования в геохимии / И. К. Карпов // Ежегодник-1970. – Иркутск: СибГЕОХИ, 1971. – С. 372-383.

160 Карпов, И. К. Физико-химическое моделирование равновесных и неравновесных процессов минералообразования на ЭВМ методами

линейного и нелинейного программирования / И. К. Карпов // Международный геохимический конгресс. – Москва, – 1971. – С. 511-513.

161 Карпов, И. К. Определение РТ-границ устойчивости минеральных парагенезисов методом минимизации свободной энергии / И. К. Карпов // Материалы III Всесоюз. совещания по минеральной термо- и барометрии и геохимии глубинного минералообразования. – М.: Изд-во Моск. ун-та, – 1968. – С. 17.

162 Карпов, И. К. Применение линейного программирования для расчета химических равновесий в минеральных парагенезисах / И. К. Карпов, Г. М. Трошина // Доклады Академии наук СССР. – 1967. – Т. 167, № 3. – С. 693-695.

163 Галимзянов, Р. Ф. Имитационное моделирование диаграмм состояния минеральных систем / Р. Ф. Галимзянов, О. Л. Кусков // Геохимия. – 1988. № 3. – С. 424-436.

164 Карпов, И. К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии / И. К. Карпов. – Новосибирск: Наука, 1981. – 247 с.

165 Шваров, Ю. В. О минимизации термодинамического потенциала открытой химической системы / Ю. В. Шваров // Геохимия. – 1978. № 12. – С. 1892-1895.

166 Рафальский, Р. П. Термодинамический анализ равновесий в геохимии и некоторые условия осаждения урана в зоне гипергенеза / Р. П. Рафальский // Известия Академии Наук СССР. Серия геологическая. – 1978. № 4. – С. 96-112.

167 Шваров, Ю. В. Расчет равновесного состава в многокомпонентной гетерогенной системе / Ю. В. Шваров // Доклады Академии наук СССР. – 1976. – Т. 229, № 5. – С. 1224-1226.

- 168 Павлов, А. Л. Физико-химическое моделирование магматогенных флюидных рудообразующих систем / А. Л. Павлов. – Новосибирск: ОИГГМ СО РАН, 1992. – 116 с.
- 169 Калугин, И. А. Железорудные базальты в горелых породах Восточного Казахстана / И. А. Калугин, Г. А. Третьяков, В. А. Бобров. – Новосибирск: Наука, 1991. – 80 с.
- 170 Третьяков, Г. А. Физико-химическое моделирование минералообразования в высокотемпературных флюидных системах / Г. А. Третьяков // Геология и геофизика. – 1990. № 12. – С. 70-77.
- 171 Калугин, И. А. Условия осаждения сульфатов и окислов железа из вулканических термальных вод / И. А. Калугин, Г. А. Третьяков, Д. К. Архипенко, Т. А. Корнева // Геология и геофизика. – 1987. № 5. – С. 88-95.
- 172 Кулик, Д. А. Программная среда как основа информационной технологии физико-химического моделирования в геохимии и геоэкологии / Д. А. Кулик, К. В. Чудненко, И. К. Карпов // Международный симпозиум "Применение математических методов и компьютерных технологий при решении задач геохимии и охраны окружающей среды". – Львов, – 1992. – С. 74.
- 173 Дроздовская, А. А. Химическая эволюция океана и атмосферы в геологической истории Земли / А. А. Дроздовская. – Киев: Наук. думка, 1990. – 208 с.
- 174 Helgeson, H. C. Calculation of mass transfer in geochemical processes involving aqueous solutions / H. C. Helgeson, T. H. Brown, A. Nigrini, T. A. Jones // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1970. – Vol. 34. – P. 569-592.
- 175 Helgeson, H. C. A chemical and thermodynamic model of ore deposition in hydrothermal systems / H. C. Helgeson // *Mineralogical Society of America - Special Papers*. – 1970. – Vol. 3. – P. 155-186.

176 Helgeson, H. C. Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions - II. Applications / H. C. Helgeson, R. M. Carrels, F. T. Mackenzie // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1969. – Vol. 33, No. 4. – P. 455-481.

177 Helgeson, H. C. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures / H. C. Helgeson // *American Journal of Science*. – 1969. – Vol. 267. – P. 729-804.

178 Helgeson, H. C. Evaluation of irreversible reaction on geochemical processes involving minerals and aqueous solutions - I. Thermodynamic relations / H. C. Helgeson // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1968. – Vol. 32. – P. 853-877.

179 Helgeson, H. C. Solution chemistry and metamorphism / H. C. Helgeson // *Researches in Geochemistry*. – 1967. – Vol. 2. – P. 362-404.

180 Карпов, И. К. Минимизация свободной энергии при расчете гетерогенных равновесий / И. К. Карпов // *Геология и геофизика*. – 1995. – Т. 36, № 4. – С. 3-21.

181 Берман, Р. Развитие моделей многокомпонентных расплавов: анализ синтетических систем / Р. Берман, Т. Браун // *Термодинамическое моделирование в геологии: минералы, флюиды и расплавы*. – М.: Мир, 1992. – С. 422-463.

182 Benson, S. W. Thermodynamical kinetics / S. W. Benson. – New York: John Wiley and Sons, 1968. – 223 p.

183 Ghiorso, M. S. Chemical mass transfer in magmatic processes. I. Thermodynamic relations and numerical algorithms / M. S. Ghiorso // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 1985. – Vol. 90. – P. 107-120.

184 Eriksson, G. Thermodynamic studies of high temperature equilibria / G. Eriksson // *Chemica Scripta*. – 1975. – Vol. 8. – P. 100-103.

- 185 Van Zeggeren, F. The computation of chemical equilibrium / F. van Zeggeren, S. H. Storey. – London: Cambridge University Press, 1970. – 176 p.
- 186 Engi, M. Equilibria involving Al-Cr spinel: Mg-Fe exchange with olivine. Experiments, thermodynamic analysis, and consequences for geothermometry / M. Engi // American Journal of Science. – 1983. – Vol. 282. – P. 29-71.
- 187 Wood, B. J. The thermodynamic properties of reciprocal solid solutions / B. J. Wood, J. W. Nicholls // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1970. – Vol. 66. – P. 389-400.
- 188 Bottinga, Y. Thermodynamics of liquid silicates, a preliminary report / Y. Bottinga, P. Richet // Earth and Planetary Science Letters. – 1978. – Vol. 40. – P. 382-400.
- 189 Bottinga, Y. Thermodynamic modeling of silicate melts / Y. Bottinga, D. F. Weill, P. Richet // Thermodynamics of Minerals and Melts. – New-York: Springer-Verlag, 1981. – P. 207-246.
- 190 Mysen, B. O. Structure and petrologically important properties of silicate melts selevant to natural magmatic liquids / B. O. Mysen // Mineralogical Association of Canada Short Course in Silicate Melts. –1986. – Vol. 12. – P. 180-209.
- 191 Mysen, B. O. The structure of silicate melts / B. O. Mysen // Annual Review of Earth and Planetary Sciences. – 1983. – Vol. 11. – P. 75-97.
- 192 Taylor, M. Structure of mineral glasses - I. The feldspar glasses $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, KAlSi_3O_8 , $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ / M. Taylor, G. E. Brown // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1979. – Vol. 43, No. 1. – P. 61-75.
- 193 Taylor, M. Structure of mineral glasses - II. The SiO_2 - NaAlSiO_4 join / M. Taylor, G. E. Brown // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1979. – Vol. 43, No. 9. – P. 1467-1473.

- 194 Stebbins, J. F. A high-temperature high-resolution NMR study of ^{23}Na , ^{27}Al and ^{29}Si in molten silicates / J. F. Stebbins, J. B. Murdoch, E. Scheneider, I. S. E. Carmichael, A. A. Pines // *Nature*. – 1986. – Vol. 314. – P. 250-252.
- 195 Hess, P. C. Structure of silicate melts / P. C. Hess // *The Canadian Mineralogist*. – 1977. – Vol. 15. – P. 162-178.
- 196 Flood, H. Structural characteristics of liquid mixtures of feldspare and silica / H. Flood, W. J. Knapp // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1968. – Vol. 51. – P. 259-263.
- 197 Bockris, J. O'M. Electric conductance in liquid silicates / J. O. M. Bockris, J. A. Kitchner, S. Ignatowicz, J. W. Tomlinson // *Transactions of the Faraday Society*. – 1952. – Vol. 48. – P. 75-91.
- 198 Burnham, C. W. Water and magmas: a mixing model / C. W. Burnham // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1975. – Vol. 39. – P. 1077-1084.
- 199 Hastie, J. W. Thermodynamic models of alkali-metal vapor transport in silicate systems / J. W. Hastie, W. S. Horton, E. R. Plante, D. W. Bonnel // *High Temperatures - High Pressures*. – 1982. – Vol. 14. – P. 669-679.
- 200 Hastie, J. W. A predictive phase equilibrium model for multicomponent oxide mixtures. Part II. Oxides of Na-Ca-Mg-Al-Si / J. W. Hastie, D. W. Bonnel // *High Temperature Science*. – 1985. – Vol. 19. – P. 275-306.
- 201 Carmichael, I. S. E. High-temperature properties of silicate liquids: applications to the equilibration and ascent of basic magma / I. S. E. Carmichael, J. Nicholls, F. J. Spera, B. J. Wood, S. A. Nelson // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A*. – 1977. – Vol. 286. – P. 373-431.
- 202 Helgeson, H. C. Calculation of the standard molal thermodynamic properties of crystalline, liquid, and gas organic molecules at high temperatures and pressures

/ H. C. Helgeson, C. E. Owens, A. M. Knox, L. Richard // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1998. – Vol. 62, No. 6. – P. 985-1081.

203 Bjorkman, B. An assessment of the system Fe-O-SiO₂ using a structure based model for the liquid silicate / B. Bjorkman // *Calphad*. – 1985. No. 9. – P. 271-282.

204 Bjorkman, B. A generalized approach to the Flood-Knapp structure based model for binary liquid silicates: application and update for the PbO-SiO₂ system / B. Bjorkman, G. Eriksson, E. Rosen // *Metallurgical and Materials Transactions B*. – 1984. – Vol. 15B. – P. 511-516.

205 Pelton, A. D. Computer-assisted analysis of the thermodynamic properties and phase diagrams of slags / A. D. Pelton, M. Blander, H. A. Fine, D. R. Gaskell // *2nd International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes*. – 1984. – P. 281-294.

206 Berman, R. G. A thermodynamic model of multicomponent melts, with application to the system CaO-Al₂O₃-SiO₂ / R. G. Berman, T. H. Brown // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1984. – Vol. 45. – P. 661-678.

207 Berman, R. G. A thermodynamic model for silicate melts, with application to the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ : PhD thesis / Berman R. G. – Vancouver, 1983. – 178 p.

208 Ghiorso, M. S. The Gibbs free energy of mixing of natural silicate liquids: an expanded regular solution approximation for the calculation of magmatic intensive variables / M. S. Ghiorso, I. S. E. Carmichael, M. L. Rivers, R. O. Sack // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 1983. – Vol. 84. – P. 107-145.

209 Barron, L. M. Thermodynamic multicomponent silicate equilibrium phase calculations / L. M. Barron // *American Mineralogist*. – 1972. – Vol. 57. – P. 809-823.

- 210 Blander, M. Thermodynamic analysis of binary liquid silicates and prediction of ternary solution properties by modified quasichemical equations / M. Blander, A. D. Pelton // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1987. – Vol. 51. – P. 85-95.
- 211 Pelton, A. D. Thermodynamic analysis of ordered liquid solutions by a modified quasichemical approach-application to silicate slags / A. D. Pelton, M. Blander // *Metallurgical and Materials Transactions B*. – 1986. – Vol. 17B. – P. 805-815.
- 212 Guggenheim, E. A. *Mixtures* / E. A. Guggenheim. – London: Clarendon Press, 1952. – 270 p.
- 213 Fey, Y. Some binary and ternary silicate solution models / Y. Fei, S. K. Saxena, G. Eriksson // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 1986. – Vol. 94. – P. 221-229.
- 214 Acree, W. E. Thermodynamic properties of nonelectrolyte solutions / W. E. Acree. – New York: Academic Press, 1984. – 308 p.
- 215 Bertrand, G. L. Thermochemical excess properties of multicomponent systems: representation and estimation from binary mixing data / G. L. Bertrand, W. E. J. Acree, T. E. Burchfield // *Journal of Solution Chemistry*. – 1983. – Vol. 12. – P. 327-346.
- 216 Toop, G. W. Activities of ions in silicate of metallurgical melts / G. W. Toop, C. S. Samis // *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. – 1962. – Vol. 224, No. 5. – P. 878–887.
- 217 Pretnar, V. B. Beitrag zur ionentheorie der silikatschmelzen (Contribution to the ion theory of silicate melts) / V. B. Pretnar // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* (Reports of the Bunsen Society for Physical Chemistry). – 1968. – Vol. 72, No. 7. – P. 773-778.

- 218 Анфилов, В. Н. Силикатные расплавы - расплавленные полиэлектролиты / В. Н. Анфилов, И. Б. Бобылев // Геохимия. – 1980. – Т. 9. – С. 1298-1307.
- 219 Lacy, E. D. A statistical model of polymerisation/depolymerisation relationship in silicate melts and glasses / E. D. Lacy // Physics and Chemistry of Glasses. – 1965. – Vol. 6, No. 5. – P. 171-180.
- 220 Shakhmatkin, B. A. Thermodynamic modelling: A reliable instrument for predicting glass properties / B. A. Shakhmatkin, N. M. Vedishcheva // XIX International Congress on Glass. – Edinburgh, – 2001. – P. 52-60.
- 221 Шахматкин, Б. А. Термодинамический подход к моделированию физических свойств оксидных стекол / Б. А. Шахматкин, Н. М. Ведищева // Физика и химия стекла. – 1998. – Т. 24, № 3. – С. 333-344.
- 222 Schneider, J. Q^n distribution in stoichiometric silicate glasses: thermodynamic calculations and ^{29}Si high resolution NMR measurements / J. Schneider, V. R. Mastelaro, E. D. Zanotto, B. A. Shakhmatkin, N. M. Vedishcheva, A. C. Wright, H. Panepucci // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2003. – Vol. 325, No. 1. – P. 164-178.
- 223 Vedishcheva, N. M. Simulation of the structure of borate glasses and melts on the basis of thermodynamics / N. M. Vedishcheva, B. A. Shakhmatkin, M. M. Shultz, A. C. Wright // Proceeding of the Second International Conference on Borate Glasses, Crystals and Melts. – Abingdon, UK, – 1997. – P. 215-222.
- 224 Vedishcheva, N. M. The relationship between thermodynamic and other physical properties of oxide glasses / N. M. Vedishcheva, B. A. Shakhmatkin // Fundamentals of Glass Science and Technology. – 1997. – P. 158-165.
- 225 Shakhmatkin, B. A. Thermodynamics of borate melts and glasses / B. A. Shakhmatkin, N. M. Vedishcheva, A. C. Wright // Proceeding of the Second

International Conference on Borate Glasses, Crystals and Melts. – Abingdon, UK, – 1997. – P. 189-198.

226 Vedishcheva, N. M. The thermodynamic modeling of glass properties: a practical proposition? / N. M. Vedishcheva, B. A. Shakhmatkin, M. M. Shultz, A. C. Wright // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1996. – Vol. 196. – P. 239-243.

227 Shakhmatkin, B. A. Thermodynamic properties of oxide glasses and glass-forming liquids and their chemical structure / B. A. Shakhmatkin, N. M. Vedishcheva, M. M. Shultz, A. C. Wright // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1994. – Vol. 177. – P. 249-256.

228 Shakhmatkin, B. A. Thermodynamic studies of oxide glass-forming liquids by the electromotive force method / B. A. Shakhmatkin, N. M. Vedishcheva // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1994. – Vol. 171, No. 1. – P. 1-30.

229 Никольский, Б. П. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство / Б. П. Никольский. – Л.: Химия, 1987. – 880 с.

230 Пригожин, И. Химическая термодинамика / И. Пригожин, Р. Дефей. – Новосибирск: Наука, 1966. – 508 с.

231 Vedishcheva, N. M. Thermodynamic modelling of the structure of glasses and melts: single-component, binary and ternary systems / N. M. Vedishcheva, B. A. Shakhmatkin, A. C. Wright // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2001. – Vol. 293. – P. 312-317.

232 Vedishcheva, N. M. The structure-property relationship in oxide glasses: a thermodynamic approach / N. M. Vedishcheva, B. A. Shakhmatkin, A. C. Wright // Advanced Materials Research. – 2008. – Vol. 39-40. – P. 103-110.

233 Walrafen, G. E. Raman investigation of vitreous and molten boric oxide / G. E. Walrafen, S. R. Samanata, P. N. Krishnan // Journal of Chemical Physics. – 1980. – Vol. 72. – P. 113.

- 234 Osipov, A. A. Thermodynamic modeling and Raman spectroscopy study of $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$ glasses / A. A. Osipov, M. Liška, L. M. Osipova, M. Chromčíková, B. Hruška // *Vibrational Spectroscopy*. – 2020. – Vol. 111. – P. 103160.
- 235 Shakhmatkin, B. A. Can thermodynamics relate the properties of melts and glasses to their structure? / B. A. Shakhmatkin, N. M. Vedishcheva, A. C. Wright // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2001. – Vol. 293, No. 1. – P. 220-226.
- 236 Harada, Y. Structural evaluation of silicate melts by performing impedance measurements and quasichemical model calculations / Y. Harada, N. Saito, K. Nakashima // *Metallurgical and Materials Transactions B*. – 2021. – Vol. 52, No. 2. – P. 968-977.
- 237 Glibin, V. P. Prediction of the thermodynamic functions of mixing of binary oxide melts in the PbO-SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ and $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ systems by structure-based modification of the quasi-chemical model / V. P. Glibin, P. L. King // *Calphad*. – 2015. – Vol. 49. – P. 19-34.
- 238 Berman, R. G. Development of models for multicomponent melts: analysis of synthetic systems / R. G. Berman, T. H. Brown // *Reviews in Mineralogy*. – 1987. – Vol. 17. – P. 405-442.
- 239 Chudnenko, K. V. Thermodynamic modeling of native formation of Au-Ag-Cu-Hg solid solutions / K. V. Chudnenko, G. A. Palyanova // *Applied geochemistry*. – 2016. – Vol. 66. – P. 88-100.
- 240 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, No. 7. – P. 824-829.
- 241 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.

242 Kulik, D. A. GEM-Selektor geochemical modeling package: revised algorithm and GEMS3K numerical kernel for coupled simulation codes / D. A. Kulik, T. Wagner, S. V. Dmytrieva, G. Kosakowski, F. F. Hingerl, K. V. Chudnenko, U. R. Berner // Computational Geosciences. – 2013. – Vol. 17, No. 1. – P. 1-24.

243 Zhen-Wu, B. Y. zeo19: A thermodynamic database for assessing zeolite stability during the corrosion of nuclear waste immobilization glasses / B. Y. Zhen-Wu, D. P. Prentice, J. V. Ryan, K. Ellison, M. Bauchy, G. Sant // npj Materials Degradation. – 2020. – Vol. 4, No. 1. – P. 2.

244 Lothenbach, B. Cemdata18: A chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials / B. Lothenbach, D. A. Kulik, T. Matschei, M. Balonis, L. Baquerizo, B. Dilnesa, G. D. Miron, R. J. Myers // Cement and Concrete Research. – 2019. – Vol. 115. – P. 472-506.

245 Bernard, E. Magnesium and calcium silicate hydrates, Part I: Investigation of the possible magnesium incorporation in calcium silicate hydrate (C-S-H) and of the calcium in magnesium silicate hydrate (M-S-H) / E. Bernard, B. Lothenbach, C. Cau-Dit-Coumes, C. Chlique, A. Dauzères, I. Pochard // Applied Geochemistry. – 2018. – Vol. 89. – P. 229-242.

246 Bernard, E. Magnesium and calcium silicate hydrates, Part II: Mg-exchange at the interface “low-pH” cement and magnesium environment studied in a C-S-H and M-S-H model system / E. Bernard, A. Dauzères, B. Lothenbach // Applied Geochemistry. – 2018. – Vol. 89. – P. 210-218.

247 Тупицын, А. А. Подготовка термодинамических свойств индивидуальных веществ к физико-химическому моделированию высокотемпературных технологических процессов / А. А. Тупицын, А. В.

Мухетдинова, В. А. Бычинский. – Иркутск: Иркутский государственный университет, 2009. – 303 с.

248 Карпов, И. К. Моделирование природного минералообразования на ЭВМ / И. К. Карпов, А. И. Киселев, Ф. А. Летников. – М.: Наука, 1976. – 256 с.

249 Кудрявцев, А. Б. Отстройка от теплового излучения при исследовании спектров комбинационного рассеяния света при температурах до 1950 К / А. Б. Кудрявцев, А. А. Соболев // Краткие сообщения по физике. – 1984. № 1. – С. 17-22.

250 Bykov, V. N. High-temperature device for registration of raman spectra of melts / V. N. Bykov, A. A. Osipov, V. N. Anfilogov // Melts (Rasplavy). – 1997. – Vol. 4. – P. 28-31.

251 Koroleva, O. N. Methods for calculating and matching thermodynamic properties of silicate and borate compounds / O. N. Koroleva, M. V. Shtenberg, V. A. Bychinsky, A. A. Tupitsyn, K. V. Chudnenko // Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry. – 2017. – Vol. 9, No. 1. – P. 39-48.

252 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.

253 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, No. 4. – P. 252-258.

254 Shtenberg, M. V. Calculation of the formation enthalpies, standard entropies, and standard heat capacities of alkali and alkaline-earth germanates / M. V. Shtenberg, O. N. Koroleva, N. M. Korobatova, V. A. Bychinskii, A. A. Tupitsyn,

S. V. Fomichev, V. A. Krenev // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2017. – Vol. 62, No. 11. – P. 1464-1468.

255 Whiteway, S. G. Theory of molecular size distribution in multichain polymers / S. G. Whiteway, I. B. Smith, C. R. Masson // Canadian Journal of Chemistry. – 1970. – Vol. 48, No. 1. – P. 33-45.

256 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.

257 Mysen, B. O. Curve-fitting of Raman spectra of silicate glasses / B. O. Mysen, L. W. Finger, D. Virgo, F. A. Seifert // American Mineralogist. – 1982. – Vol. 67, No. 7-8. – P. 686-695.

258 Umesaki, N. Structure of rapidly quenched glasses in the system $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ / N. Umesaki, M. Takahashi, M. Tatsumisago, T. Minami // Journal of Materials Science – 1993. – Vol. 28, No. 13. – P. 3473-3481.

259 Umesaki, N. A structural study of rapidly quenched glasses in the system $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ / N. Umesaki, N. Iwamoto, M. Tatsumisago, T. Minami // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1988. – Vol. 106, No. 1-3. – P. 77-80.

260 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.

261 Richet, P. Melting and premelting of silicates: Raman spectroscopy and X-ray diffraction of Li_2SiO_3 and Na_2SiO_3 / P. Richet, B. O. Mysen, D. Andrault // Physics and Chemistry of Minerals. – 1996. – Vol. 23, No. 3. – P. 157-172.

262 Maehara, T. Structure and phase transformation of alkali silicate melts analysed by Raman spectroscopy / T. Maehara, T. Yano, S. Shibata, M. Yamane // Philosophical Magazine. – 2004. – Vol. 84, No. 29. – P. 3085-3099.

- 263 Королева, О. Н. Изучение кристаллических фаз системы $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ 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.
- 264 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.
- 265 Быков, В. Н. Спектры комбинационного рассеяния, структура и мольный объем стекол системы $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ / В. Н. Быков, И. Б. Бобылев, В. Н. Анфилов // Физика и химия стекла. – 1987. – Т. 13, № 6. – С. 854-859.
- 266 McMillan, P. F. Vibrational spectroscopy of silicate melts / P. F. McMillan, G. H. Wolf // Reviews in Mineralogy. – 1995. – Vol. 32. – P. 247-316.
- 267 Furukawa, T. Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. III. Raman intensities and structural units in sodium silicate glasses / T. Furukawa, K. E. Fox, W. B. White // Journal of Chemical Physics. – 1981. – Vol. 75, No. 7. – P. 3226-3237.
- 268 Быков, В. Н. Спектроскопия и структура силикатных расплавов и стекол / В. Н. Быков, В. Н. Анфилов, А. А. Осипов. – Миасс: ИМин УрО РАН, 2001. – 180 с.
- 269 Bykov, V. N. Raman spectroscopy of borosilicate and germanate-silicate glasses and melts / V. N. Bykov, T. N. Ivanova, O. N. Koroleva // Russian Metallurgy (Metally). – 2011. – Vol. 2011, No. 8. – P. 719-722.
- 270 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. – P. 118361.

- 271 Коробатова, Н. М. Структура стекол системы $K_2O-SiO_2-GeO_2$ 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.
- 272 Королева, О. Н. Влияние соотношения $R = [Na_2O]/[B_2O_3]$ на структуру стекол системы $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ / О. Н. Королева, Л. А. Шабунина // Журнал общей химии. – 2013. – Т. 83, № 2. – С. 184-190.
- 273 Бобылев, И. Б. Распределение катионов между силикатными полианионами различного строения по данным спектроскопии комбинационного строения / И. Б. Бобылев, В. Н. Быков, В. Н. Анфилогов // Геохимия. – 1987. – № 5. – С. 732-736.
- 274 Когарко, Л. Н. Принцип полярности химической связи и его значение в геохимии магматизма / Л. Н. Когарко // Геохимия. – 1980. – № 9. – С. 1286-1297
- 275 Calahoo, C. The mixed modifier effect in ionic conductivity and mechanical properties for $xMgO-(50-x)CaO-50SiO_2$ glasses / C. Calahoo, J. W. Zwanziger // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2017. – Vol. 460. – P. 6-18.
- 276 Koroleva, O. N. In situ Raman spectroscopy of K_2O-GeO_2 melts / O. N. Koroleva, A. A. Osipov // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2020. – Vol. 531. – P. 119850.
- 277 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.
- 278 Grzechnik, A. High dielectric $SrGeO_3$ perovskite prepared by high pressure synthesis / A. Grzechnik, P. F. McMillan, W. Petuskey // MRS Proceedings. – 2011. – Vol. 398. – P. 501.

- 279 Durman, R. Longitudinal optical-transverse optical (L.O.-T.O.) splitting on internal modes in the Raman spectra of noncentric crystals / R. Durman, P. Favre, U. A. Jayasooriya, S. F. A. Kettle // *Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research*. – 1987. – Vol. 17, No. 4. – P. 431-484.
- 280 Koroleva, O. N. Raman spectroscopy of sodium silicates and germanates / O. N. Koroleva, T. N. Ivanova // *Mineralogical Magazine*. – 2011. – Vol. 75, No. 3. – P. 1224.
- 281 Koroleva, O. N. Structure of glasses of the $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ system: Raman spectroscopic data / O. N. Koroleva, N. M. Korobatova, M. V. Shtenberg, T. N. Ivanova // *Geochemistry International*. – 2019. – Vol. 57, No. 3. – P. 331-340.
- 282 Koroleva, O. N. Vibrational spectroscopy and density of $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ glasses with variable 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.
- 283 Быков, В. Н. Термодинамическое моделирование поведения катионов-модификаторов в многокомпонентных силикатных расплавах / В. Н. Быков, О. Н. Королева // *Геохимия*. – 2010. № 11. – С. 1202-1205.
- 284 Воронько, Ю. К. Исследование структуры кристаллических и расплавленных германатов методом комбинационного рассеяния света / Ю. К. Воронько, А. Б. Кудрявцев, В. В. Осико, А. А. Соболев, Ф. М. Спиридонов // *Доклады Академии наук СССР*. – 1985. – Т. 283, № 6. – С. 1333-1336.
- 285 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.
- 286 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.

287 Lucovsky, G. Spectroscopic evidence for valence-alternation-pair defect states in vitreous SiO₂ / G. Lucovsky // Philosophical Magazine Part B. – 1979. – Vol. 39, No. 6. – P. 513-530.

288 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.

289 Тупицын, А. А. Развитие и применение методов физико-химического моделирования природных и технологических процессов : дисс. ... д-ра хим. наук: 02.00.04 / Тупицын Алексей Альбертович. – Иркутск, 2011. – 354 с.

290 Koroleva, O. N. Thermodynamic modelling of M₂O-SiO₂ (M – Li, Na, K) melts as applying to mixed alkali systems / O. N. Koroleva, V. A. Bychinsky, A. A. Tupitcyn // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2021. – Vol. 571. – P. 121065.

291 Brandriss, M. E. Effects of temperature on the structures of silicate liquids: ²⁹Si NMR results / M. E. Brandriss, J. F. Stebbins // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1988. – Vol. 52, No. 11. – P. 2659-2669.

292 Bale, C. W. FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016 / C. W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S. A. Decterov, G. Eriksson, A. E. Gheribi, K. Hack, I. H. Jung, Y. B. Kang, J. Melançon, A. D. Pelton, S. Petersen, C. Robelin, J. Sangster, P. Spencer, M. A. Van Ende // Calphad. – 2016. – Vol. 54. – P. 35-53.

293 Термические константы веществ: справочник / под ред. В. П. Глушко и др. – М.: ВИНТИ, 1981. – Т. 10. ч. 1-2. – 441 с.

294 Denisova, L. T. Heat capacity of In₂Ge₂O₇ and YInGe₂O₇ from 320 to 1000 K / L. T. Denisova, Y. F. Kargin, L. A. Irtyugo, N. V. Belousova, V. V. Beletskii, V. M. Denisov // Inorganic Materials. – 2018. – Vol. 54, No. 12. – P. 1245-1249.

295 Denisova, L. T. Synthesis and high-temperature heat capacity of $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ and $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ / L. T. Denisova, L. A. Irtyugo, Y. F. Kargin, N. V. Belousova, V. V. Beletskii, V. M. Denisov // *Inorganic Materials*. – 2018. – Vol. 54, No. 4. – P. 361-365.

296 Denisova, L. T. High-temperature specific heat of Bi_2GeO_5 and SmBiGeO_5 compounds / L. T. Denisova, N. V. Belousova, N. A. Galiakhmetova, V. M. Denisov, V. P. Zhreb // *Physics of the Solid State*. – 2017. – Vol. 59, No. 8. – P. 1683-1687.

297 Бычинский, В. А. Способ определения термодинамических свойств веществ для изучения природных и технологических процессов методами физико-химического моделирования / 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.

298 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.

299 Leitner, J. Estimation of heat capacities of solid mixed oxides / J. Leitner, P. Chuchvalec, D. Sedmidubský, A. Strejc, P. Abrman // *Thermochimica Acta*. – 2002. – Vol. 395, No. 1. – P. 27-46.

300 Kiczenski, T. J. A study of selected physical properties of alkali germanate glasses over wide ranges of composition / T. J. Kiczenski, C. Ma, E. Hammarsten, D. Wilkerson, M. Affatigato, S. Feller // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2000. – Vol. 272, No. 1. – P. 57-66.

301 Wan, S. Structural investigations on two typical lithium germanate melts by in situ Raman spectroscopy and density functional theory calculations / S. Wan, S.

Zhang, X. Gong, Y. Zeng, S. Jiang, J. You // CrystEngComm. – 2020. – Vol. 22, No. 4. – P. 701-707.

302 Wright, A. C. A crystallographic guide to the structure of borate glasses / A. C. Wright, N. M. Vedishcheva, B. A. Shakhmatkin // MRS Proceedings. – 2011. – Vol. 455. – P. 381-396.

303 Tischendorf, B. The density of alkali silicate glasses over wide compositional ranges / B. Tischendorf, C. Ma, E. Hammersten, P. Venhuizen, M. Peters, M. Affatigato, S. Feller // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1998. – Vol. 239, No. 1. – P. 197-202.

304 Jain, H. A comprehensive view of the local structure around Rb in rubidium germanate glasses / H. Jain, E. I. Kamitsos, Y. D. Yiannopoulos, G. D. Chryssikos, W. C. Huang, R. Küchler, O. Kanert // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1996. – Vol. 203. – P. 320-328.

305 Henderson, G. S. The germanate anomaly: What do we know? / G. S. Henderson // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2007. – Vol. 353, No. 18. – P. 1695-1704.

306 Micoulaut, M. The structure of amorphous, crystalline and liquid GeO_2 / M. Micoulaut, L. Cormier, G. S. Henderson // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2006. – Vol. 18, No. 45. – P. R753-R784.

307 Goyal, S. Statistical mechanical model of bonding in mixed modifier glasses / S. Goyal, J. Mauro // Journal of the American Ceramic Society. – 2017. – Vol. 101, No. 5 – P. 1906-1915.

308 Subhashini. Investigation of mixed alkali effect on mechanical, structural and thermal properties of three-alkali borate glass system / Subhashini, H. D. Shashikala, N. K. Udayashankar // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Vol. 658. – P. 996-1002.

309 Padmaja, G. Infrared and Raman spectroscopic studies on alkali borate glasses: evidence of mixed alkali effect / G. Padmaja, P. Kistaiah // The Journal of Physical Chemistry A. – 2009. – Vol. 113, No. 11. – P. 2397-2404.

310 Grund Bäck, L. Mixed alkali/alkaline earth-silicate glasses: Physical properties and structure by vibrational spectroscopy / L. Grund Bäck, S. Ali, S. Karlsson, D. Möncke, E. I. Kamitsos, B. Jonson // International Journal of Applied Glass Science. – 2019. – Vol. 10, No. 3. – P. 349-362.

311 Kapoutsis, J. A. Synthesis and vibrational investigation of lithium magnesium metaborate glasses / J. A. Kapoutsis, E. I. Kamitsos, G. D. Chryssikos, H. A. Feller, N. Lower, M. Affatigato, S. A. Feller // Physics and Chemistry of Glasses. – 2000. – Vol. 41, No. 5. – P. 321-324.

312 Paraschiv, G. L. Mixed alkali silicophosphate oxynitride glasses: Structure-property relations / G. L. Paraschiv, F. Muñoz, G. Tricot, N. Mascaraque, L. R. Jensen, Y. Yue, M. M. Smedskjaer // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2017. – Vol. 462. – P. 51-64.

313 Tokuda, Y. Local structure of alkalis in mixed-alkali borate glass to elucidate the origin of mixed-alkali effect / Y. Tokuda, Y. Takahashi, H. Masai, S. Kaneko, Y. Ueda, S. Fujimura, T. Yoko // Journal of Asian Ceramic Societies. – 2015. – Vol. 3, No. 4. – P. 412-416.

314 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.

315 Lodesani, F. Structural origins of the mixed alkali effect in alkali aluminosilicate glasses: molecular dynamics study and its assessment / F. Lodesani, M. C. Menziani, H. Hijiya, Y. Takato, S. Urata, A. Pedone // Scientific Reports. – 2020. – Vol. 10, No. 1. – P. 2906.

316 Onodera, Y. Origin of the mixed alkali effect in silicate glass / Y. Onodera, Y. Takimoto, H. Hijiya, T. Taniguchi, S. Urata, S. Inaba, S. Fujita, I. Obayashi, Y. Hiraoka, S. Kohara // NPG Asia Materials. – 2019. – Vol. 11, No. 1. – P. 75.

317 Dyre, J. C. Fundamental questions relating to ion conduction in disordered solids / J. C. Dyre, P. Maass, B. Roling, D. L. Sidebottom // Reports on Progress in Physics. – 2009. – Vol. 72, No. 4. – P. 046501.

318 Greaves, G. N. EXAFS and the structure of glass / G. N. Greaves // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1985. – Vol. 71, No. 1. – P. 203-217.

319 Bunde, A. The dynamic structure model for ion transport in glasses / A. Bunde, M. D. Ingram, P. Maass // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1994. – Vol. 172-174. – P. 1222-1236.

320 Bunde, A. Mixed alkali effects in ionic conductors: a new model and computer simulations / A. Bunde, M. D. Ingram, P. Maass, K. L. Ngai // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1991. – Vol. 131-133. – P. 1109-1112.

321 Kim, K.-D. Viscosity behavior and mixed alkali effect of alkali aluminosilicate glass melts / K.-D. Kim, S.-H. Lee // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 1997. – Vol. 105, No. 1226. – P. 827-832.

322 Day, D. E. Mixed alkali glasses – Their properties and uses / D. E. Day // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1976. – Vol. 21, No. 3. – P. 343-372.

323 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.

324 Huang, W. C. Correlation between local structure and electrical response of Rb and (Rb,Ag) germanate glasses: dc conductivity / W. C. Huang, H. Jain // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1995. – Vol. 188, No. 3. – P. 254-265.

325 Greaves, G. N. Reconciling ionic-transport properties with atomic structure in oxide glasses / G. N. Greaves, K. L. Ngai // *Physical Review B*. – 1995. – Vol. 52, No. 9. – P. 6358-6380.

326 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.