

На правах рукописи

Бабина Инга Александровна

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОКСИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ P_2O_5
ПО ДАННЫМ МОДЕЛЬНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА**

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Челябинск-2009

Работа выполнена на кафедре общей физики Курганского государственного университета

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Воронцов Борис Сергеевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Валерий Петрович Бескачко
(Южно-Уральский государственный
Университет, г. Челябинск)
кандидат физико-математических наук,
доцент Нина Иосифовна Ильиных
(УрТИСИ ГОУ «СибГУТИ», г. Екатеринбург)

Ведущая организация: Институт минералогии УрО РАН

Защита состоится «16» декабря 2009г. в 15 час. 00 мин. На заседании диссертационного совета Д 212.298.04 Южно-Уральского государственного университета по адресу: 454080 г. Челябинск, пр.им. В.И.Ленина, 76, ауд. 1001.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-Уральского государственного университета.

Отзывы на автореферат, заверенные печатью организации, просьба направлять по указанному адресу.

Автореферат разослан «14» ноября 2009г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.298.04,



доктор технических наук

А.В. Роцин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Оксидные материалы, содержащие P_2O_5 , являются перспективными для самых разнообразных применений в промышленности, создании современных наукоемких производств, в научных исследованиях.

Так институтом радиотехники и радиоэлектроники РАН совместно с НЦ волоконной оптики при ИОФ РАН разработана технология волоконных световодов на основе кварцевого стекла с добавками оксида фосфора до 15 мол.%. Лучшие образцы были использованы для создания рамановских волоконно - оптических лазеров.

В ОАО «Институт стекла» разработаны новые составы технологичных метафосфатных стекол типа $0,5P_2O_5 \cdot 0,45RO$, где $R = Ca, Mg$ характеризующихся высокой степенью воспроизводимости составов во время синтеза. Указанные стекла под действием облучения способны накапливать электрический заряд и удерживать его в течение длительного времени. Исследованиями установлено, что фактором, определяющим величину накопленного заряда, является энергетика структуры. Однако в целом физическая природа электретоного эффекта в неорганических стеклах остается неопределенной. Кроме того, в процессе исследований установлено, что варьирование добавок оксидов-модификаторов в пределах 5-25 мол.%. позволяет изменять в очень широких пределах физико-химические свойства, такие как температура стеклования, ТКЛР (термический коэффициент линейного расширения), плотность, показатель преломления и др.

Фторфосфатные стекла щелочных металлов обладают рядом специфических физико-химических свойств и являются перспективными материалами для создания на их основе новых твердых электролитов.

Оптимальный состав оксидных композиций для указанных выше применений подбирался, как следует из анализа опубликованных работ, определялся в основном путем подбора. Связано это с тем, что в связи с трудностями осуществления структурных исследований оксидных материалов в области высоких температур недостаточно установлены взаимосвязи в цепочке состав – структура - свойства.

Эффективность современных научных исследований обусловлена комплексным применением теоретических разработок, натурального эксперимента и численным моделированием на ЭВМ. Как уже отмечалось, в области высокотемпературных исследований организация натурального эксперимента весьма сложна. Имеются специфические сложности и в организации модельного эксперимента. Однако, если удастся построить адекватную модель, появляется возможность более надежной интерпретации опытных данных, получение дополнительно, более систематичных результатов и более детального описания объекта исследования.

Целью диссертационной работы является:

Изучение взаимосвязи состава и механизма структурообразования в неупорядоченных композициях, содержащих оксид фосфора P_2O_5 . В соответствии с общей целью решались следующие задачи:

- Определение общих закономерностей в строении структурных фрагментов сеткообразующих оксидов по результатам квантовохимических расчетов;
- Выявление статистических закономерностей в анионном составе силикатных и фторфосфатных расплавов с добавками P_2O_5 с использованием метода Монте-Карло.

На защиту выносятся следующие положения

- Для оксида фосфора, молекулярные модели, построенные из тетраэдров PO_4^{3-} , хорошо воспроизводят экспериментальные значения геометрических параметров ближнего порядка и основные характеристики электронной структуры.
- С точки зрения квантовохимических расчетов общим для этих моделей, а также для молекулярных моделей SiO_2 и V_2O_3 является - стабильность значений длин и порядков связей, одинаковость свойств $X - O_m -$ связей с общим атомом мостикового кислорода, постоянство зарядов атомов X и мостикового кислорода. Энергия этих моделей с высокой точностью может быть представлена в аддитивном приближении.
- Возможны различные механизмы структурных изменений, вызванные добавками P_2O_5 в силикатные расплавы, которые определяются оксидом-модификатором. В результате формируется либо микронеоднородная

структура из силикатных и фосфатных областей (для Li_2O , Na_2O , CaO), либо происходит растворение атомов фосфора в силикатной сетке (для MgO).

- На примере фторфосфатных расплавов показано, что возможно построение неэмпирической модели, которая сможет давать такую же информацию об анионном строении, как и прецизионный натурный эксперимент. При этом для высокомолекулярных ионов эксперимент модельный может дать более детальное описание, чем натурный и способствует интерпретации полученных опытных данных.

Научная новизна

Впервые сформулированы критерии, отличающие структурные фрагменты сеткообразующих оксидов с позиций квантовохимических расчетов.

Уточнены закономерности формирования электронного энергетического спектра для линейных молекулярных моделей, образованных связями $\text{X} - \text{O} - \text{X}'$ ($\text{X}, \text{X}' = \text{Si}, \text{P}$).

Установлен механизм влияния оксида-модификатора на процесс структурообразования при добавлении P_2O_5 в силикатные расплавы.

Показана возможность построения адекватных неэмпирических моделей фторфосфатных расплавов с экспериментальной точностью воспроизводящих анионный состав.

Практическая значимость работы

Для заданного набора компонентов оксидных силикатно-фосфатных, алюмо-фосфатных, германо-фосфатных, фторфосфатных, сульфатнофосфатных, нитридных и других расплавов в модельном эксперименте по предложенной методике определены области составов, перспективные для получения заданных требований к электронной и анионной структуре.

Апробация работы и публикации

Основные результаты работы доложены и обсуждены на XIV Международной конференции по химической термодинамике в России, г.С.-Петербург, 2002; VI Международной научно-технической конференции «Компьютерное моделирование 2005», г.С.-Петербург; 6, 7, 8 и 9 Российских семинарах «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов», г. Курган, 2002г., 2004г., 2006г., 2008г.; 1 научно-практической

конференции «Современные технологии полиструктурного мира», г. Челябинск, 2005; 2 научно-практической конференции «Наука и современные технологии», г. Челябинск, 2006;

Публикации: по теме диссертации опубликовано 15 работ, в том числе 4 из рекомендованного ВАК перечня ведущих рецензируемых научных журналов и изданий.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 4 глав, списка литературы из 92 названий. Общий объем работы составляет 155 страниц машинописного текста, включая 59 рисунков и 40 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении кратко излагаются предпосылки для выбора темы диссертации, и обосновывается актуальность выполненной работы. Сформулирована основная цель и задачи работы, представлены научная новизна, основные положения выносимые на защиту и практическая значимость.

В первой главе приведен литературный обзор, в котором представлены особенности строения и физико-химических свойств фосфорсодержащих стекол и расплавов. Указываются перспективные направления для разработки новых фосфатных материалов. Проведен анализ методов модельного исследования, который показал, что для решения поставленных задач, с учетом специфики выбранных объектов наиболее адекватным является метод Монте-Карло в сочетании с решеточной моделью, структурные фрагменты которой анализируются методами квантовой химии.

Во второй главе. В кластерном приближении полуэмпирическим и неэмпирическим методами квантовой химии рассчитаны геометрические характеристики, распределение электронной плотности и формирование энергетических электронных зон для структурных фрагментов оксидов фосфора P_2O_5 , кремния SiO_2 и бора B_2O_3 .

Установлено, что также как для оксидов бора и кремния, линейные модели оксида фосфора с граничными атомами водорода характеризуются достаточно стабильными значениями длин и порядков связей, а также перераспределением заряда в цепочке $P - O - P$.

В качестве примера в таблице 1 приведены характеристики линейных моделей P_2O_5 с граничными атомами водорода.

Таблица 1 - Характеристики моделей линейных структурных фрагментов-цепочек оксида фосфора с граничными атомами водорода

Число атомов в модели	$E \cdot 10^{18}$ Дж	Погрешность аддитивного расчета $\gamma \% \cdot 10^{-2}$	$\langle L \rangle, \text{ \AA}$ P-O	Средний порядок P-O- (P)	Максимальная асимметрия длин/порядков	Заряды атомов		
						P	O_m	O_d
1	215,832	-						
2	379,58	0,16	1,659	0,591	$\frac{1,001}{0,01}$	2,27	-1,072	-0,861
3	543,34	0,13	1,666	0,581	$\frac{1,011}{1,081}$	2,30	-1,092	-0,857
4	707,12	0,015	1,665	0,582	$\frac{1,013}{1,034}$	2,33	-1,092	-0,86
5	870,88	0,17	1,663	0,584	$\frac{1,015}{1,091}$	2,34	-1,091	-0,863
6	1034,67	0,015	1,664	0,586	$\frac{1,021}{1,118,}$	2,35	-1,088	-0,872
7	1198,47	0,23	1,662	0,585	$\frac{1,023}{1,149}$	2,36	-1,091	-0,872
8	1362,2	0,12	1,662	0,585	$\frac{1,018}{1,112}$	2,33	-1,092	-0,873

Из данных таблицы 1 видно, что в группе линейных моделей, содержащих от 2-х до 8 атомов фосфора, практически не меняются средняя длина и средний порядок P – O_m – (P) связей. Это же касается зарядов атомов фосфора и мостикового кислорода. P – O - связи с общим мостиковым кислородом одинаковы как по длине, так и по порядку связи. Полная энергия этих моделей с отклонением не более 0,0023% может быть представлена в аддитивном приближении.

Замена граничных атомов водорода на атомы лития приводит к ряду заметных изменений. Длина связи P – O – (P) возрастет, разброс ее значений увеличится $\ell = 1,715 \pm 0,009$. Соответственно средний порядок связи уменьшается, а его разброс существенно увеличивается $\langle P_{\alpha\beta} \rangle = 0,56 \pm 0,01$. Изменяется и перераспределение электронной плотности между атомами: заряд на атомах фосфора в среднем возрастает и составляет $2,27 \pm 0,05$; заряд на мостиковом атоме кислорода убывает $q_{O_m} = -0,986 \pm 0,009$; $q_{O_d} = 0,846 \pm 0,01$ также убывает. Наиболее заметны изменения, связанные с симметрией соседних (с общим O_m) связей. Критерий асимметричности

по длине связи возрастает до 1,17, а по порядкам связей (даже если не учитывать связей на концах цепочек) достигает 1,43. Сопоставление данных для линейных фрагментов трех оксидов SiO_2 , V_2O_3 , P_2O_5 показывают, что в данном ряду длина связей возрастает, а ее порядок соответственно убывает. В этом же ряду увеличивается перераспределение заряда в цепочке $\text{X}-\text{O}-\text{X}$, т.е. возрастает вклад ионной составляющей в энергию связи. Асимметрия длин и порядков связей с общим O_M возрастает в ряду SiO_2 , V_2O_3 , P_2O_5 . Таким образом, сеткообразующая способность P_2O_5 по всем этим характеристикам должна быть меньше, чем для SiO_2 и V_2O_3 .

Дополнительно к этому были исследованы молекулярные модели фрагментов, образованных совместно связями $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, $\text{Si}-\text{O}-\text{P}$, $\text{P}-\text{O}-\text{P}$. В результате установлены следующие закономерности: заряд на мостиковом атоме кислорода в цепочке $\text{P}-\text{O}_M-\text{Si}$ равен среднему значению зарядов мостиковых атомов из цепочек $\text{Si}-\text{O}_M-\text{Si}$ и $\text{P}-\text{O}_M-\text{P}$. Это же выполняется и для суммы порядков сопряженных связей. При этом происходит «смещение» мостикового атома кислорода в сторону атома фосфора (длина связи $\text{Si}-\text{O}_M-\text{P}$ возрастает, а длина связи $\text{P}-\text{O}_M-\text{Si}$ убывает). Для иллюстрации смешенной цепочки, образованной атомами Si и P на рисунке 1 приведен конкретный пример - это сшивание связью $\text{Si}-\text{O}-\text{P}$ двух цепочек из $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и $\text{P}-\text{O}-\text{P}$.



Рис. 1 - Характеристики каркасных связей модели состава $(\text{PO})_2\text{Si}_2(\text{O})_8$.

Проведена энергетическая оценка процессов структурообразования в оксидах, содержащих оксид фосфора. Она показала, что на поверхностях потенциальных энергий (ППЭ) имеются достаточно выраженные минимумы, отвечающих линейным цепочкам, содержащим фрагменты:



где $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{H}$.

Полученные в этих расчетах значения полной энергии позволяют сопоставить глубину минимумов для цепочек различной длины и различного состава. В качестве «нулевой» оценки относительной стабильности структур нами рассчитывались разности глубин минимумов для гипотетических реакций структурообразования в результате которых происходит образование мостиковых связей и в последующем увеличивается длина цепочки. Подобные реакции рассматривались также для P-O-P цепочек, и для линейных структур, содержащих фрагменты P-O-P, Si-O-Si и Si-O-P. Расчет соответствует T = 0 K.

Реакции первого типа моделируют первый этап полимеризации – образование димеров. Для моделей с граничными атомами водорода, участвующих в этих реакциях были проведены расчеты (ab-initio) с базисами STO-3G, и расчеты полуэмпирическим методом PM-3. Результаты этих расчетов обобщены в табл.2.

Таблица 2 - Энергетический эффект ΔE , $\frac{\text{Ккал}}{\text{моль}}$ образования мостиковых связей в моделях с граничными атомами водорода (Me = H).

Метод расчета	PM3	ab-initio STO-3G
Si - O - Si	5,99	5,36
P - O - P	6,04	17,78
P - O - Si	7,14	18,62

Отметим, что в подтверждение положений теории перестройки Ван-Везера, энергетический эффект рассчитанный двумя способами оказался небольшим, кроме того в зависимости от рода оксида модификатора соотношение в энергетических эффектах образования связей Si-O-Si, Si-O-P и P-O-P может изменяться различным образом.

В сопоставлении рассмотрено формирование электронной структуры для индивидуальных оксидов фосфора и кремния, и изменение энергетического спектра при их смешении.

Для P₂O₅ и SiO₂ области расположения валентных зон близки и вид кривой плотностей состояния (рис. 2) сходен.

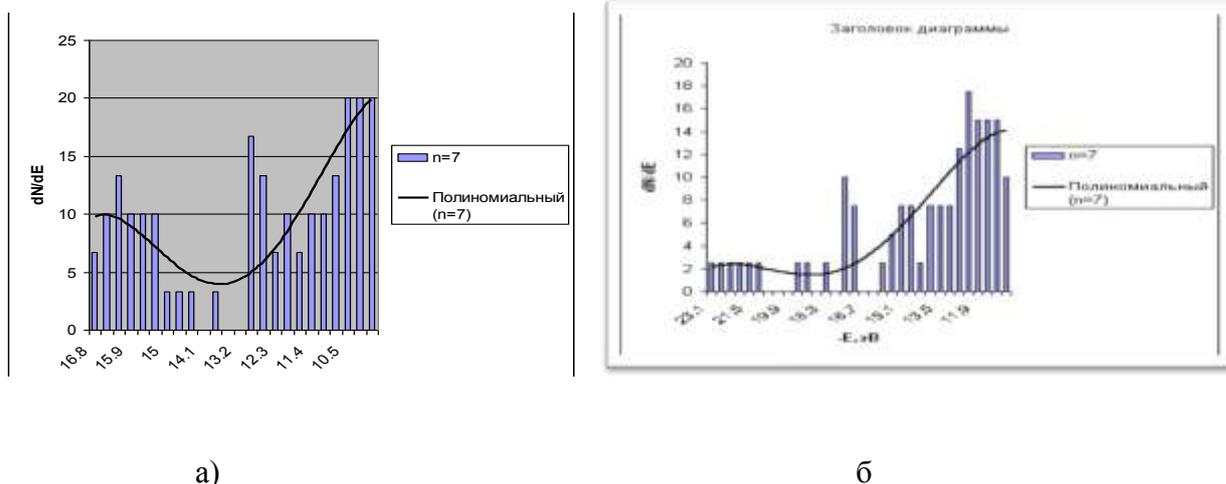


Рис. 2 - Гистограммы плотности состояний в валентной квазизоне линейных фрагментов структуры а) $\text{Si}_n \text{O}_{3n+1} \text{H}_{2n+2}$ и б) $\text{P}_2 \text{O}_5$ с семью атомами фосфора (линия тренда - полином 7 степени)

При образовании совместных фрагментов структуры из тетраэдра $\text{Si}(\text{OH})_4$ и $\text{PO}(\text{OH})_3$ происходит формирование общей валентной зоны, однако при этом не образуются связывающих молекулярных орбиталей, общих для всей цепочки $\text{X} - \text{O} - \text{X}'$ - связей.

В третьей главе. Исследовано влияние добавок оксида фосфора на структуру силикатных расплавов $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{Me}_2\text{X}$ в решеточной модели.

В связи с важностью корректной оценки полной энергии решеточной модели в начале моделирования проведена более детальная проработка аддитивного метода расчета. Объектом для квантово-химических расчетов в кластерном приближении является молекулярная модель фрагмента структуры исследуемого вещества. Такая модель может содержать до сотен атомов. В данной работе для исследования закономерностей структурообразования в системах на основе оксидов сеткообразователей SiO_2 и P_2O_5 изучено порядка 100 молекулярных моделей с каркасом из $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$, $\text{P} - \text{O} - \text{P}$ и $\text{Si} - \text{O} - \text{P}$ связей.

На этих моделях определялась точность аддитивного расчета полной энергии решеточной модели. Полагалось, что полная энергия каждой модели может быть представлена в виде $F_n = \sum_{i=1}^k C_{in} \varepsilon_i$, где $n = 1, 2 \dots N$ (N - общее число моделей) $i = 1, 2 \dots k$ (k - число возможных видов связей), ε_i - энергия, соответствующая связи с номером i .

Для нахождения численных значений ε_i по результатам квантовохимических расчетов использовалась следующая оптимизационная процедура. Составлялась целевая функция Y в виде разниц между энергиями E_n , полученными в независимом квантовохимическом расчете для каждой модели и энергиями, представленными в виде суммы вкладов, соответствующих определенным типам связей.

$$Y = \sum_{n=1}^N (F_n(\varepsilon_i) - E_n)^2.$$

Далее находился минимум целевой функции при заданных начальных значениях $\varepsilon_i(0)$ и заданных интервалах их варьирования. По завершению расчетов на печать выводились оптимизированные значения ε_i , целевая функция Y , а также абсолютные и относительные погрешности аддитивного расчета Y_n для каждой из моделей.

В проведенном исследовании проверялось влияние на точность аддитивного приближения следующих факторов: начальных значений и границ поиска; общего числа моделей (N) при заданном химическом составе; типа связей, которым приписывались фиксированные значения ε_i ; выбора квантовохимического метода расчета (PM-3 и МПДП), химического состава моделируемой системы.

Получены следующие результаты. Достаточно двух-трех последовательных уточнений начальных значений и границ поиска, чтобы при неизменных данных, использованных для оптимизации прийти к однозначному результату по значениям ε_i , Y_n и Y .

При заданном химическом составе результаты оптимизационной процедуры зависят от того, какие модели и какое их число N используется при нахождении k -значений ε_i . Необходимое число моделей определялось следующим образом: N_1 моделей включалось в оптимизационную процедуру. Для них определялись относительные погрешности, $Y_n (n = 1, 2 \dots N_1)$ и отношение Y_1 / N_1 . Проверка показала, что существенное превышение какого-либо значения Y_m над остальными свидетельствует о том, что при квантовохимическом расчете для

моделей с номером m не был, достигнут наиболее глубокий минимум ППЭ. Для таких моделей проводились повторные квантовохимические расчеты.

Далее по полученным значениям ε_i находились относительные погрешности Y_α для нескольких (≈ 5) моделей, не задействованных в оптимизационной процедуре. Если значения Y_α существенно превышали наибольшее из значений Y_n , то размер базы моделей для оптимизации увеличивался до N_2 . Вновь определялись значения Y_2/N_2 и Y_n ($n = 1, 2 \dots N_2$) и т.д. Увеличение базы моделей прекращалось при достижении условий $\frac{Y_v}{N_v} = \frac{Y_{v-1}}{N_{v-1}}$ и $\max Y_v$ ($n = 1, 2 \dots N_v$)

одного порядка с $\max Y_\alpha$.

Расчеты показали, что для трехкомпонентных систем типа $P_2O_5 - SiO_2 - Na_2O$ и $P_2O_5 - SiO_2 - Li_2O$ для получения оптимизированных трехцентровых вкладов в полную энергию необходимо было ≈ 16 моделей. При этом максимальная погрешность составляет ($Y_n \approx 0,07\%$).

Объединение указанных моделей в одну базу, которая будет представлять четырехкомпонентную систему, например $P_2O_5 - SiO_2 - Na_2O - Li_2O$, приводит к возрастанию целевой функции на 13%. Как следует из данных, приведенных в таблице 3, изменение величины самих энергетических вкладов при изменении состава системы не превышает 0,1%.

Таблица 3- Энергетические вклады $\varepsilon_i \cdot 10^{-18}$ Дж, соответствующие трехцентровым связям (расчет методом РМ-3)

	Связь	Моделируемая система			Среднее значение
		$P_2O_5 - SiO_2 - Na_2O$	$P_2O_5 - SiO_2 - Li_2O$	$P_2O_5 - SiO_2 - Na_2O - Li_2O$	
1	Si - O - Na	51,262	-	51,270	51,266
2	P - O - Na	70,674	-	76,680	70,677
3	Si - O - P	72,691	72,756	72,705	72,717
4	P - O - P	91,941	91,882	91,920	91,894
5	Si - O - Si	53,682	53,576	53,632	53,630
6	Si - O - Li	-	51,293	51,290	51,291
7	P - O - Li	-	70,642	70,628	70,635

Таким образом, при усложнении состава моделируемой системы $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$ точность предложенного алгоритма расчета энергии несколько уменьшается, но в то же время остается достаточно высокой для выбранных объектов исследования.

Сопоставлением установлено, что представление полной энергии одних и тех же моделей в виде суммы энергетических вкладов, соответствующих трехцентровым связям типа Si-O-Si , Na-O-Na , P-O-Si , всегда на порядок точнее, чем аналогичное суммирование по двухцентровым связям типа Si-O , P-O , P=O и др. При моделировании методом МК ранее установлено, что введение небольшого количества P_2O_5 существенно изменяет структуру расплавов системы $\text{SiO}_2\text{-MgO}$. Для проверки общности данного факта нами изучено влияние добавок P_2O_5 (до $x=15$ мол.%) на структуру $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2\text{-MgO}$, $\text{SiO}_2\text{-CaO}$.

Анализировалось, как и в предыдущих работах: распределение силикатных, фосфатных и силикатно-фосфатных комплексов по размерам; рассчитывалось содержание мостикового, концевого и свободного кислорода. Дополнительно к этому в ходе работы разработаны дополнительно методики расчета: процента атомов сеткообразователя в комплексах различного размера и числа связей каждого типа (P-O-P , P-O-Si , Si-O-Si , P-O-Me , Si-O-Me), а также среднего числа связей каждого узла.

В качестве примера приведем данные для расплавов с основностью $\alpha \approx 1,5$ (α - отношение мольных долей оксида модификатора и оксидов сеткообразователей).

Установлено, что при добавлении P_2O_5 во всех исследуемых силикатных расплавах одинаково, по линейному закону возрастает количество мостиковых атомов кислорода примерно на 1,1% мол. % P_2O_5 (рис.3).

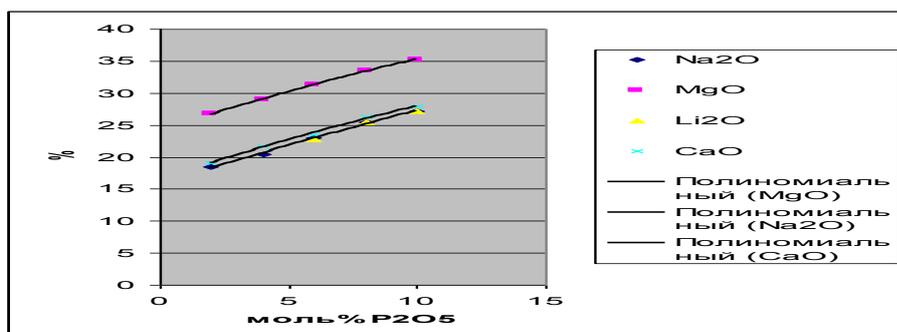


Рис. 3 - Зависимость относительного числа мостиковых атомов кислорода от количества добавки оксида фосфора в моделях оксидов с $\alpha = 1,5$

Однако реорганизация мостиковых связей в 4-х изученных системах происходит по-разному. В системах $\text{SiO}_2 - \text{Me}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}$), добавки P_2O_5 приводят к росту числа связей $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$, которое достигает максимума при 6 мол.% P_2O_5 . При этой же концентрации начинается формирование $\text{Si} - \text{O} - \text{P}$ связей. На примере $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ это показано на рисунке 4а. Далее число связей $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ убывает, а число связей $\text{Si} - \text{O} - \text{P}$ возрастает пропорционально вводимому количеству P_2O_5 .

В расплавах с CaO связи $\text{Si} - \text{O} - \text{P}$ начинают формироваться раньше, но вначале (до 6%) их число растет очень медленно и лишь затем кривая роста становится более крутой. Число $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ связей здесь увеличивается до 10 моль.% P_2O_5 и лишь затем начинает убывать (рис.4б).

В системе $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$ отличие от предыдущих систем (как видно из рис. 4в) качественное. Здесь добавки P_2O_5 сразу приводят к замене $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ связей связями $\text{Si} - \text{O} - \text{P}$. Это качественное отличие поведения данной системы видно и на рис. 3. Для этой системы прямая зависимости числа мостиковых атомов кислорода от содержания P_2O_5 лежит значительно выше, чем для трех других изученных систем.

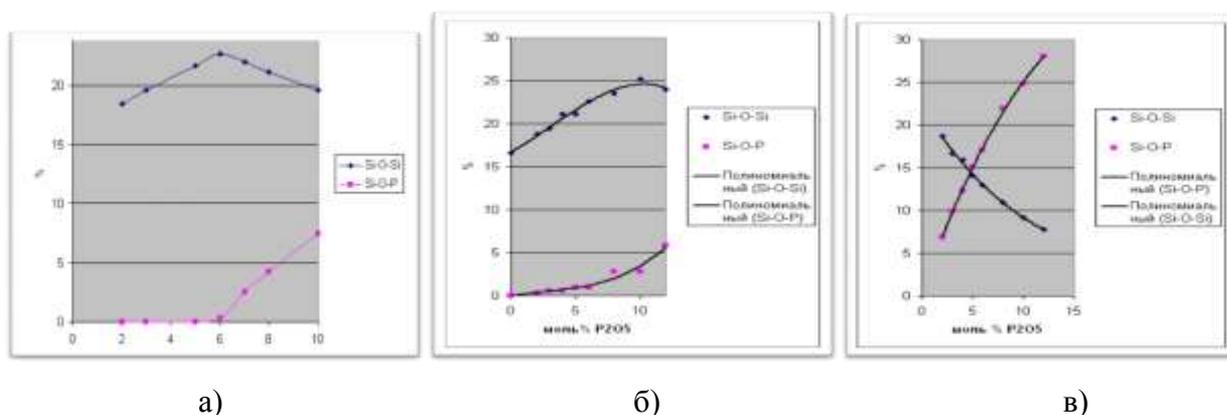


Рис. 4 - Изменения в числе мостиковых связей, вызванных добавками P_2O_5
 а) $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$, б) $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$, в) $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$.

Анализировали поведение атомов фосфора вводимых в расплавы разного состава. При добавлении до 6% P_2O_5 в расплав $\text{SiO}_2 - \text{Li}_2\text{O}$ атомы фосфора вступают в связь с атомами Li (рис.5). Образуются элементарные группировки PO_4Li_3 , это приводит к уменьшению числа связей $\text{Si} - \text{O} - \text{Li}$.

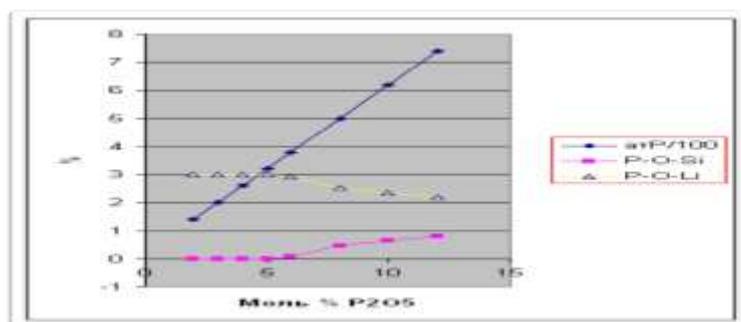


Рис. 5- Связи, образуемые атомами фосфора, при их введении в расплав $\text{SiO}_2 - \text{Li}_2\text{O}$

Распределение атомов фосфора по связям при введении в качестве добавки в систему $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ такое же, как и в случае системы $\text{SiO}_2 - \text{Li}_2\text{O}$. Перераспределение атомов Si по связям одинаково в двух указанных системах. Здесь также степень полимеризации возрастает за счет увеличения числа $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ -связей. При этом часть атомов натрия переключается на атомы фосфора, стабилизируя ионы PO_4^{3-} . В области $6 \div 8$ мол.% P_2O_5 начинают формироваться $\text{P} - \text{O} - \text{Si}$ -связи.

Вводимые в расплав $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ атомы фосфора образуют в основном связи $\text{P} - \text{O} - \text{Ca}$ (примерно 2,9 связей на атом) и порядка 0,1 связи $\text{P} - \text{O} - \text{Si}$. В итоге уменьшается число связей $\text{Si} - \text{O} - \text{Ca}$ и увеличивается связность силикатных областей за счет вновь образовавшихся связей $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$. С увеличением добавки P_2O_5 число связей $\text{P} - \text{O} - \text{Ca}$ в расчете на 1 атом медленно снижается, а число связей $\text{P} - \text{O} - \text{Si}$ растет, достигая наибольшего значения 0,5 при 12 мол.% P_2O_5 (рис.6).

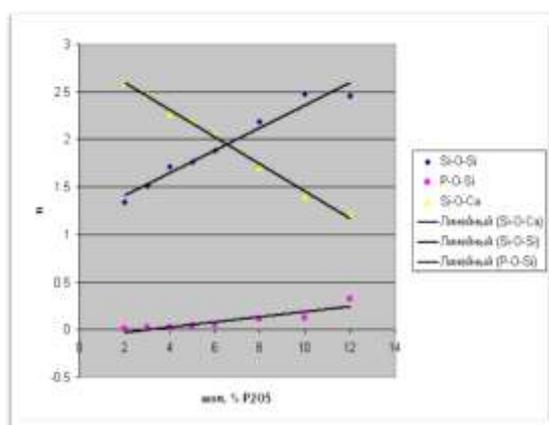
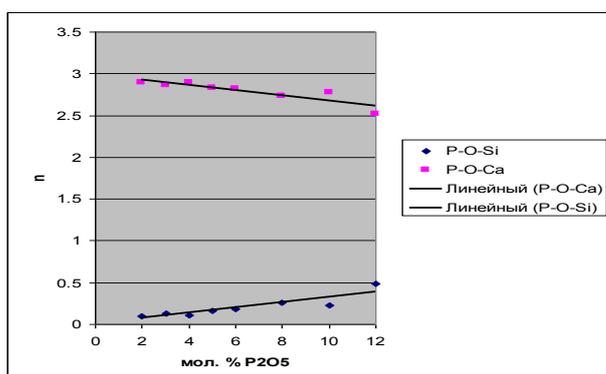


Рис. 6 - Среднее число связей, образуемых одним атомом фосфора (а) и одним атомом кремния (б) в основных расплавах $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$.

При введении оксида фосфора в расплав $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$ с основностью 1,5 атомы фосфора образуют в среднем $\approx 2,6$ связей с атомами кремния и примерно 0,4 связи

с атомами магния. В результате этого уменьшается с 2,54 до 2,34 среднее число связей атомов кремния с магнием и от 1,46 до 1,36 атомов кремния друг с другом.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что влияние добавок P_2O_5 на изученные основные расплавы характеризуется как общими закономерностями, так и существенными различиями. Добавки P_2O_5 приводят к росту числа мостиковых атомов $a = 1,1\% / \text{мол.}\% P_2O_5$ кислорода и соответственно к уменьшению числа концевых атомов. При этом число свободных атомов кислорода незначительно.

Вводимые в расплав $SiO_2 - Li_2O$, $SiO_2 - Na_2O$ и $SiO_2 - CaO$ атомы фосфора образуют преимущественно связи с ионами Li , Na и Ca , что приводит к увеличению числа $Si - O - Si$ -связей и соответственно способствует формированию микронеоднородной структуры. Небольшое число связей $Si - O - P$ начинает образовываться при добавлении более 6 мол.% P_2O_5 . Эти связи образуются преимущественно по границам силикатных кластеров. Качественно отличен механизм структурных изменений расплавов $SiO_2 - MgO$. Здесь вводимые атомы фосфора образуют преимущественно $P - O - Si$ -связи, что приводит к формированию силикатно-фосфатных комплексов и более равномерному распределению атомов кремния и фосфора.

Изученное в главе 3 влияние основности на структурные характеристики показало, что:

- При добавлении оксида фосфора во всех исследуемых образцах увеличивается число мостиковых атомов кислорода; однако с уменьшением основности коэффициент роста (тангенс угла наклона) убывает практически линейно;
- С ростом основности наклон интерполяционных прямых возрастает;
- Углы наклона интерполяционных прямых уменьшаются с уменьшением основности;
- Для нейтральных расплавов число мостиковых атомов в связях $Si-O-Si$ убывает, но с меньшими коэффициентами для оксида магния и натрия, а для оксида кальция наблюдается небольшой рост;
- Относительное число мостиковых атомов кислорода в связях $Si-O-Si$ для кислых расплавов линейно убывает, а для связей $Si-O-P$ возрастает в случае

всех модификаторов; по скорости убыли O_m модификаторы располагаются в последовательности MgO, Na_2O, Li_2O, CaO ;

- В расчете на один атом фосфора среднее число P-O-Si связей увеличивается вне зависимости от основности для CaO и $Li_2O(Na_2O)$; для MgO наблюдается небольшой рост для основных расплавов и убыль для кислых и нейтральных.

В результате обобщенного анализа результатов показано, что возможны различные механизмы структурных изменений, вызванных добавками P_2O_5 в силикатные расплавы, которые определяются оксидом модификатором. В моделях с

Me_2O ($Me = Li, Na$) фрагменты $\begin{array}{c} O \\ || \\ -P- \\ | \end{array}$ присоединяются к граничным связям силикатной сетки, отделяя и закрывая ее наиболее открытые части. В итоге формируется микронеоднородная структура с обособленными силикатными областями, связность узлов которых растет с увеличением содержания P_2O_5 .

Соотношение числа поверхностных Si-O-связей, закрытых атомами Me и

фрагментами $Me-O-\begin{array}{c} O \\ || \\ P \\ | \end{array}-O-Me$ зависит от основности. Сформированные таким

образом, области «растворены» в объеме из элементарных группировок $\begin{array}{c} O \\ || \\ P \\ | \end{array} (-OLi)_3$.

Формирование микронеоднородной структуры в моделях с CaO происходит при значительно меньшем содержании P_2O_5 . Вне зависимости от основности, силикатные области здесь преимущественно ограничены атомами Me . Лишь при достаточно большом содержании добавки по границам этих областей происходит

присоединение фрагментов $Me-O-\begin{array}{c} O \\ || \\ P \\ | \end{array}-O-Me$. При этом возможен распад силикатных областей на отдельные части.

В моделях с MgO , наоборот, области, охваченные, совместной сеткой связей увеличиваются; возрастает связность узлов этой сетки. В то же время размеры и связность силикатных фрагментов внутри этой совместной сетки уменьшается. Практически в ней остаются лишь линейные цепочки, включающие до 10 атомов кремния. Происходит как бы растворение атомов фосфора в силикатной сетке. Связей P-O-P при этом не образуется.

В четвертой главе изучалась анионная структура фторфосфатных расплавов на основе метафосфатов $MePO_3$ ($Me = Li, Na, K$). Для исследования выбраны составы с

$R = 1 - 1,5$ отношение мольных долей ($R = \text{MeF}$ и MePO_3), аналогичные исследованным составам экспериментально. Интервалы температур в модельном эксперименте также соответствовали условиям натуральных экспериментов. При расчетах методом Монте-Карло использовано два набора энергетических параметров. Один из них также как и для случая силикофосфатных расплавов (глава 3) получен расчетом полуэмпирическими квантовохимическими методами PM-3 или MNDO. Второй же набор получен в результате неэмпирических расчетов с базисом STO-3G. При сопоставлении расчетных и экспериментальных данных полагались на близость анионного состава расплавов и стекол соответствующих составов. В связи с тем, что фактически строилось две модели, проведено их сопоставление по распределению атомов кислорода и фтора по типам связей и распределения комплексов по размерам (рис.7).

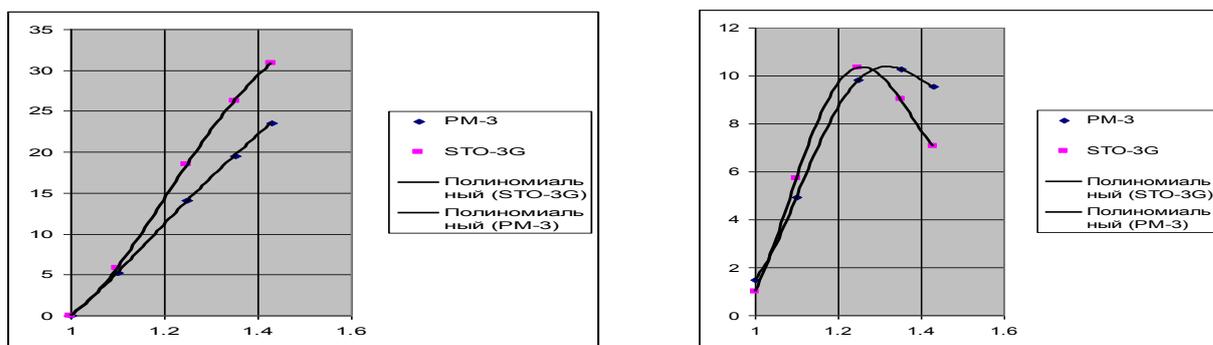


Рис. 7- Графики распределения: фтора в группировках с $n=2-3$ и кислорода в группировках с $n=7-9$ в зависимости от R , рассчитанные полуэмпирическим и неэмпирическими методами.

На рис. 8 приведены гистограммы распределений по размерам комплексов для $R=1,25$.

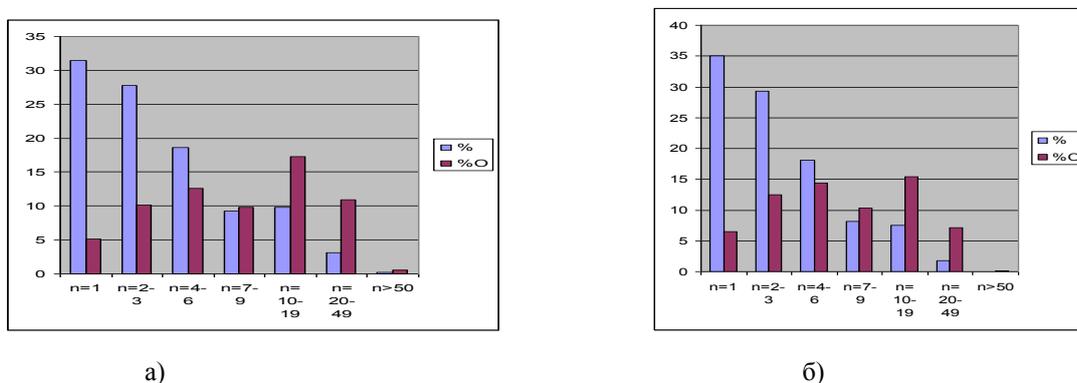


Рис. 8 – Распределение по размерам комплексов: а) расчет методом PM-3, б) неэмпирический расчет с базисом STO-3G. Слева процент комплексов с n в указанном интервале к их общему числу, справа процент атомов кислорода в этих комплексах

Из рисунков видна качественная несомненная близость зависимостей от R и гистограмм распределения. Таким образом, модельный эксперимент, основанный

на различных наборах параметров, дает в целом одинаковую картину структурообразования в исследованных объектах.

Достоверность полученных данных оценивалась на основе сопоставления с экспериментальными данными, приведенными для тех же составов в опубликованных работах. По данным ЯМР спектроскопии, введение в состав $LiPO_3$ фторида лития в области $1 < R \leq 1.43$ приводит к деполимеризации длинноцепочечных полифосфат – анионов. Процесс деполимеризации сопровождается появлением в ЯМР – спектрах ^{31}P сигналов от ди-, три-, тетрафосфат анионов, а также интенсивного сигнала от полифосфат – анионов.

Кроме того, данные ЯМР спектроскопии на ядрах ^{19}F позволили зафиксировать сигналы от фторофосфатных анионов. Это дифторофосфат – анионы, содержащие атомы фтора на обоих концах полифосфатных цепей $(P_nO_{3n-1}F_2)^{n-}$, где $2 \leq n \leq 6$; монофторофосфат – анионы $(P_nO_{3n}F)^{(n+1)-}$, где $1 \leq n \leq 2$. Обнаружен также дифторофосфат-анион $(PO_2F_2)^-$, в котором атом фосфора связан с двумя атомами фтора и зафиксирован интенсивный сигнал от фторид-аниона.

Все указанные типы ионов зарегистрированы и в наших моделях.

Кроме того, что полученные в модельном эксперименте данные, приведенные нами в таблицах и на рисунках, дают точно такую же качественную картину структурных изменений, происходящих при добавлении LiF , о которой говорит натуральный эксперимент, имеется и количественное соответствие результатов.

Аналогичные данные получены по анионной структуре фторфосфатных расплавов на основе метафосфата натрия. Дополнительно к натурному эксперименту для этих расплавов установлено, что для комплексов, начиная с $n=5$ имеется некоторое значение R (далее оно обозначено R_{max}) при котором в состав комплексов с данным n входит максимальный процент общего числа атомов кислорода. Данная зависимость представлена на рисунке 9.

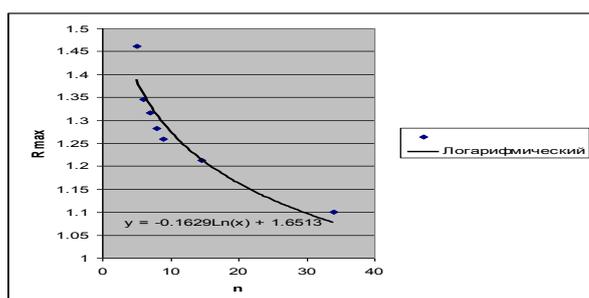
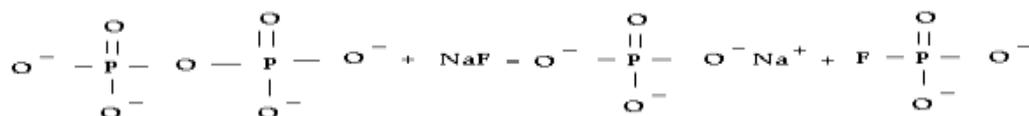


Рис. 9 - Зависимость R_{max} от размера комплекса

Эта функция свидетельствуют о быстрой убыли R_{\max} с ростом n , что подтверждает правильность предложенного механизма деполимеризации как последовательного деления крупных комплексов на более мелкие.

В данной главе приведен пример, в котором показано полезность результатов моделирования для корректного объяснения результатов эксперимента.

По экспериментальным данным деполимеризация NaPO_3 при добавлении NaF идет по схеме



При этом должно образовываться одинаковое количество фосфат и фторфосфат анионов. Однако, по экспериментальным данным, полученным в этих же работах, количество низкомолекулярных фосфат анионов больше, чем фторфосфат анионов.

В проведенном нами модельном эксперименте получены следующие данные по низкомолекулярным анионам. При малом содержании NaF из четырех возможных ионов с одним атомом P в системе фиксируется лишь ионы PO_4^{3-} . При увеличении добавки NaF , при некотором его пороговом содержании появляются ионы PO_3F^{2-} . При дальнейшем увеличении NaF в составе число этих ионов растет и при $R \approx 1.43$ число ионов PO_4^{3-} и PO_3F^{2-} практически сравнивается. Ионы типа PO_2F^- и POF_3 образуются достаточно редко. Если не учитывать наличие этих ионов в системе и считать, что имеются элементарные ионы только первых двух типов, то по соотношению среднего числа атомов кислорода и фтора $\frac{\text{O}}{\text{F}}$, которое определяется при моделировании методом Монте-Карло, можно рассчитать процент элементарных комплексов, содержащих атом фтора. Действительно, если принять, что в модели имеется m комплексов PO_4^{3-} и ℓ комплексов PO_3F^{2-} , то число атомов кислорода в составе элементарных комплексов будет равно $4m+3\ell$, а число атомов фтора ℓ . Тогда

$$\frac{\text{O}}{\text{F}} = 4 \frac{m}{\ell} + 3 \quad \text{и} \quad \frac{m}{\ell} = \left(\frac{\text{O}}{\text{F}} - 3 \right) \cdot \frac{1}{4},$$

рассчитанные таким образом значения относительного числа элементарных комплексов с фтором в зависимости от R приведены на рисунке 10.

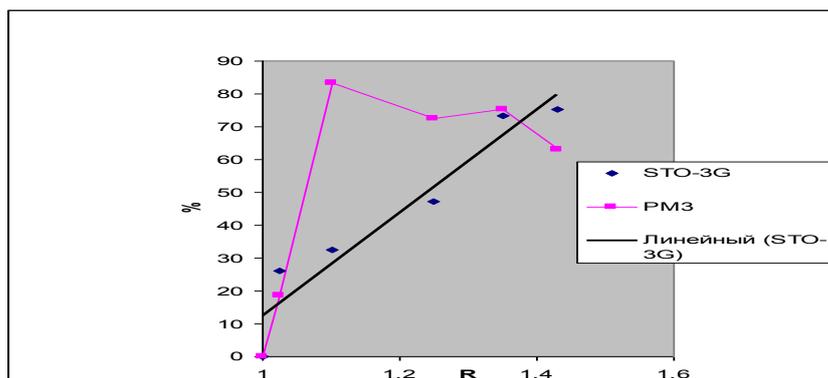


Рис. 10 - Зависимость относительного числа элементарных комплексов с одним атомом фтора от R

В числе комплексов с двумя атомами фосфора преобладают комплексы состава $P_2O_7^{4-}$ и $P_2O_6^{3-}F$. Число комплексов второго типа увеличивается с ростом содержания NaF . Комплексы с большим содержанием атомов фтора типа $P_2O_5F_2^{2-}$ и $P_2O_4F_3^-$ образуются в небольших количествах лишь при $R \geq 1.35$. Предыдущая формула может быть обобщена для нахождения относительного числа комплексов $P_nO_{3n+1}F^{(n+2)-}$ и $P_nO_{3n}F^{(n+1)-}$. Она имеет вид

$$\frac{m}{\ell} = \left(\frac{O}{F} - 3n \right) \cdot \frac{1}{3n + 1}$$

Для $n = 2$ получены результаты, которые обобщены на рисунке 11.

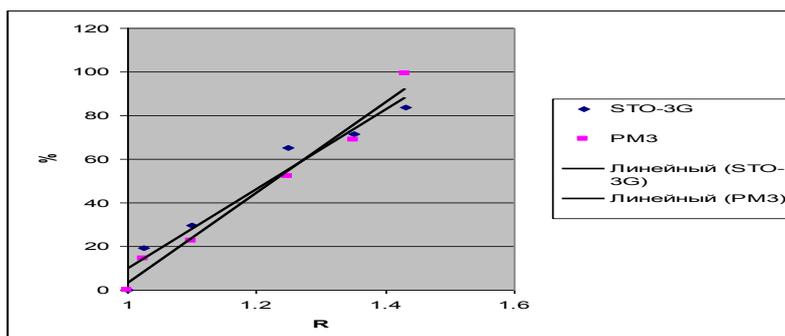


Рис. 11 - Зависимость относительного числа комплексов с двумя атомами фосфора, содержащими фтор, от R

Как видно в обеих моделях получены линейные зависимости с близкими параметрами. Для $n = 3$ также получен линейный рост фторсодержащих ионов в зависимости от R. Для $n=4$ уже при $R=1.35$ все комплексы содержат атомы фтора, а для $n=\pm 5$ это происходит уже с $R=1.25$.

Таким образом, полученные нами результаты по данному факту согласуются с натурным экспериментом. Однако, если в экспериментальных работах для объяснения неравенства числа низкомолекулярных фосфат и фторфосфат ионов привлекаются дополнительные механизмы деполимеризации остаточной водой и Na_2O , образующимся при взаимодействии LiF и H_2O , то в нашей модели этот результат не требует привлечения каких-либо дополнительных механизмов. Как видно из приведенных данных причина в том, что различен средний размер фосфат и фторфосфат ионов, и он зависит от R.

Основные результаты и выводы

В результате квантовохимического анализа геометрического строения и электронной структуры молекулярных моделей определены следующие «квантовохимические критерии» связей, формирующих пространственную сетку в оксидах – это стабильность значений длин и порядков связей, одинаковость свойств связей с общим мостиковым кислородом, постоянство зарядов катиона-сеткообразователя X и мостикового атома кислорода.

Установлен механизм формирования электронной и энергетических зон.

Модельный эксперимент показал, что химические связи, в которые вступают вводимые в силикатный расплав атомы фосфора, определяются оксидом модификатором. В модели расплавов с MgO атомы фосфора образуют преимущественно $\text{P}-\text{O}-\text{Si}$ связи (в среднем 2,8 из 3). Наоборот, в моделях с CaO формируются только связи $\text{P}-\text{O}-\text{Ca}$. В случае модификаторов Na_2O и Li_2O связи $\text{P}-\text{O}-\text{Me}$ являются преобладающими, причем их среднее число существенно возрастает с основностью.

Установлено, что возможны различные механизмы структурных изменений, вызванных добавками P_2O_5 в силикатные расплавы, которые определяются оксидом модификатором. В итоге либо формируется микронеоднородная структура с обособленными силикатными областями, связность узлов которых растет с увеличением содержания P_2O_5 , либо, наоборот, происходит растворение атомов фосфора в силикатной сетке.

На примере фторфосфатных расплавов на основе метафосфатов MePO_3 показано, что модельный эксперимент с использованием метода Монте-Карло дает такую же информацию об анионном строении, как и прецизионный натуральный

эксперимент (ЯМР, ИК-спектроскопия и др.). При этом эксперимент модельный может дать более детальное описание высокомолекулярных ионов по сравнению с натурным.

Основные публикации по теме диссертации

В журналах перечня ВАК

1. Бабина, И.А. Влияние добавок P_2O_5 на структуру расплавов $(SiO_2)_k(CaO)_t$ / И.А. Бабина, О.И. Бухтояров, Б.С. Воронцов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». - 2005.- № 6. - С. 219-227.

2. Бабина, И.А. Моделирование формирования электронного энергетического спектра оксида фосфора P_2O_5 на линейных молекулярных моделях/ И.А. Бабина, Б.С. Воронцов // Вестник ЮУрГУ. – 2007. - № 3[75]. - С. 56-62..

3. Воронцов, Б.С. Влияние добавок P_2O_5 на структурные характеристики расплавов $SiO_2 - Na_2O$ по данным модельного эксперимента / Б.С. Воронцов, О.И. Бухтояров, И.А. Бабина // Расплавы. - 2007. - № 5. - С. 71-77.

4. Бухтояров, О.И. Анионная структура фторфосфатных расплавов на основе метафосфата натрия по расчетам методом Монте-Карло/ О.И. Бухтояров, Б.С. Воронцов, И.А. Бабина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – Челябинск/ - 2008. - Вып. 11. - №22(122). - С. 33–37.

В других изданиях

5. Vorontsov, B.S. Research of thermodynamic properties of oxide-fluoride melts in a model experiment / B.S. Vorontsov, O.I. Bukhtoyarov, V.V. Moskvina, I.A. Babina // XIV Int. conf. of chemical thermodynamics in Russia. Saint-Peterburg. - 2002. - P. 233.

6. Воронцов, Б.С. Квантовохимический анализ фрагментов структуры оксидов $SiO_2-P_2O_5$ с модифицирующими добавками Na_2O и Li_2O / Б.С. Воронцов, И.А. Бабина, С.Г. Лупашко// Труды 6-го Российского семинара «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов». – Курган. – 2002.- С.15-16.

7. Воронцов, Б.С. О применимости полуэмпирических квантовохимических методов при изучении структуры оксидов / Б.С. Воронцов, И.А. Бабина, В.В. Москвин, В.М. Солодовников // Труды 7-го Российского семинара «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов». – Курган. – 2004. - С. 29-30.

8. Бабина, И.А. Энергетическая оценка процессов структурообразования в оксидах, содержащих P_2O_5 // И.А. Бабина, Б.С. Воронцов // Москва. «Научное обозрение». – 2005. - № 6. - С. 47-53.
9. Бабина, И.А. Алгоритм расчета энергии для моделирования методом Монте-Карло оксидов на основе P_2O_5 // И.А. Бабина, Б.С. Воронцов // VI Международная конференция «Компьютерное моделирование 2005». - С.Пб.-2005.- С.189-202.
10. Бабина, И.А. Моделирование физико-химических свойств и структуры неупорядоченных оксидов / И.А. Бабина // Труды XXV Российской школы по проблемам «Наука и технологии». М.: РАН. – 2005.- С. 396-400.
11. Бабина, И.А. Компьютерное моделирование методом Монте-Карло оксидов на основе P_2O_5 / И.А. Бабина // 1 научно-практическая конференция «Современные технологии полиструктурного мира». Челябинск. – 2005.- С. 44-49.
12. Бабина, И.А. Влияние добавок P_2O_5 на структуру основных расплавов $SiO_2 - Li_2O$ / И.А. Бабина, О.И. Бухтояров, Б.С. Воронцов // Труды 8-го Российского семинара «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов». Курган. - 2006.- С. 92-93.
13. Бабина, И.А. Компьютерное моделирование как возможность прогнозирования / И.А. Бабина // 2 научно-практическая конференция «Наука и современные технологии». Челябинск. – 2006.- С. 18-20.
14. Бухтояров, О.И. Структура фторфосфатных расплавов на основе метафосфата лития по данным модельного эксперимента / О.И. Бухтояров, Б.С. Воронцов, И.А. Бабина // Курган, Вестник КГУ. – 2006.- № 4(08).- Вып.1. - С.99-101.
15. Воронцов, Б.С. Моделирование строения расплавов KPO_3-KF с применением квантовохимических расчетов и метода Монте-Карло / Б.С. Воронцов, О.И. Бухтояров, И.А. Бабина // Труды 9-го Российского семинара «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов». – Курган. – 2008. - С. 22-24.