

На правах рукописи



ОСИПОВА ЛЕЙЛА МИРГАСАНОВНА

**СТРУКТУРА ЩЕЛОЧНОБОРАТНЫХ СТЕКОЛ И РАСПЛАВОВ
ПО ДАННЫМ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Челябинск – 2008

Работа выполнена в лаборатории экспериментальной минералогии и физики минералов
Института минералогии УрО РАН

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор Быков Вадим
Николаевич, Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
Хохряков Александр Александрович,
Институт металлургии УрО РАН;
кандидат химических наук,
Трофимов Евгений Алексеевич
Южно-Уральский Государственный
университет

Ведущая организация: Институт химии твердого тела
УрО РАН, г. Екатеринбург

Защита состоится « 26 » ноября 2008 г. в 14-00 часов
на заседании диссертационного совета Д 212.298.04 при ГОУ ВПО «Южно-Уральский
Государственный университет» по адресу:
454080, г. Челябинск, пр-т им. В.И. Ленина, д. 76, ауд. 1001.

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

Ваш отзыв, заверенный печатью, просим выслать по адресу:
454080, г. Челябинск, пр-т им. В.И. Ленина, д. 76, Ученый совет

Автореферат разослан « 25 » ноября 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических



Б.Р. Гельчинский

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Создание оксидных стекол с заданными физико-химическими свойствами, развитие технологии производства оптического и специального стекла требуют глубоких и детальных представлений о структуре стекол и расплавов. Несмотря на большое количество исследований в области неупорядоченных конденсированных систем, природа стеклообразного состояния, понимание процессов стеклования на атомно-молекулярном уровне далеки от создания теории, аналогичной по своей общности и целостности теории кристаллического состояния. На сегодняшний день развитие теории стеклообразного состояния вещества является одной из важных проблем современной физики и химии.

Боратные стекла и расплавы - это большой класс неорганических соединений, строение которых до сих пор является предметом научных дискуссий. Сложность структуры боратных систем обусловлена тем, что атомы бора могут находиться как в тройной, так и в четверной координации по кислороду. Кроме того, появляется все больше информации о том, что их строение в стеклообразном состоянии в основном определяется не фундаментальными структурными единицами, а более сложными, надструктурными группировками. Большое количество работ по исследованию структуры боратных систем различными методами (колебательная спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, дифракция нейтронов и т.д.) посвящены изучению этих группировок. Тем не менее, вопрос о структуре среднего порядка боратных стекол и расплавов и роли надструктурных группировок в ее организации до сих пор остается дискуссионным. В связи с этим целесообразно проведение прямых структурных исследований боратных систем непосредственно при высоких температурах

Колебательная спектроскопия является одним из наиболее эффективных методов исследования строения оксидных стекол и расплавов, и в данной работе выполнены прямые исследования щелочноборатных систем при высоких температурах. При этом традиционно признанные кристаллитная гипотеза и гипотеза неупорядоченной сетки являются лишь отправными точками при описании структуры реальных стекол и механизмов их образования из расплавов.

Целью работы является экспериментальное изучение строения бинарных литий-, натрий- и калийборатных стекол и расплавов в широком диапазоне составов и температур, а также выявление механизмов и закономерностей структурной перестройки данных расплавов при их охлаждении и переходе расплав/стекло.

Задачи исследования:

1. Разработка методики количественной интерпретации спектров комбинационного рассеяния света (КР) щелочноборатных стекол и расплавов.
2. Определение зависимости концентрации базовых структурных единиц боратных стекол и расплавов от состава и температуры.
3. Изучение закономерностей изменения структуры стекол и расплавов в области среднего порядка в зависимости от состава и температуры.

Научная новизна

В диссертационной работе впервые:

- 1) предложена методика моделирования спектров КР стекол щелочноборатных систем в виде суперпозиции линий гауссовской формы, позволяющая с единых позиций проводить количественный анализ их структуры как в области ближнего, так и в области среднего порядков в широком диапазоне составов и температур;

- 2) установлено влияние типа катиона-модификатора на строение щелочноборатных стекол и расплавов в области ближнего и в области среднего порядков;
- 3) проведено изучение структуры щелочноборатных расплавов с содержанием оксидомодификатора более 50 мол.%;
- 4) определены базовые структурные единицы высокощелочных расплавов;
- 5) установлены реакции взаимодействия между базовыми структурными единицами боратных анионов в высокощелочных расплавах.

Практическая значимость работы

Бораты лития, натрия и калия широко используются в качестве добавок, улучшающих свойства стекол, глазурей и керамик, а также входят в состав растворов-расплавов для выращивания технически важных монокристаллов тугоплавких оксидных соединений. Прямые структурные данные о строении боратных стекол и расплавов дают основу для выяснения связи физико-химических свойств стеклообразующих систем со структурой, что является важным для синтеза стекол с заданными свойствами. Закономерности формирования структуры щелочноборатных расплавов, установленные в данной работе, являются необходимыми для развития теоретических представлений о механизмах стеклования оксидных расплавов, а также служат необходимым базисом для изучения более сложных многокомпонентных систем.

Апробация результатов и публикации

Основные результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на ежегодных семинарах по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (Москва, 2003, 2007, 2008 гг.), XI и XII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» (Екатеринбург, 2004, 2008 гг.), XVI Международном совещании по кристаллохимии и рентгенографии минералов (Россия, Миасс, 2007), VI Международной конференции по боратным стеклам, кристаллам и расплавам (Япония, Химеджи, 2008).

По теме диссертации опубликовано 22 работы, в том числе 3 в журналах перечня ВАК: «Физика и химия стекла» и «Расплавы».

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы, который содержит 134 наименования. Работа изложена на 163 страницах текста и содержит 84 рисунка и 24 таблицы. Каждая глава завершается краткими выводами по изложенному в главе материалу.

Автор признателен младшему научному сотруднику лаборатории экспериментальной минералогии Садыкову С.А. за помощь, оказанную при постановке методики синтеза боратных стекол. Глубокую благодарность автор выражает старшему научному сотруднику лаборатории экспериментальной минералогии, кандидату физико-математических наук Осипову А.А. за помощь в проведении экспериментальной части работы и активное участие в обсуждении полученных результатов. Большое спасибо научному руководителю, доктору химических наук Быкову Вадиму Николаевичу за критический и конструктивный анализ всей прделанной автором работы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность темы, сформулированы основная цель и задачи работы, описана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе рассмотрены основные представления о стеклообразном состоянии вещества, гипотезы строения оксидных стекол и особое внимание уделено современным модельным представлениям о структуре щелочноборатных стекол и расплавов. Многочисленные исследования структуры боратных стекол позволили выделить следующие типы базовых структурных единиц и надструктурных группировок, присутствующих в боратных системах (рис. 1).

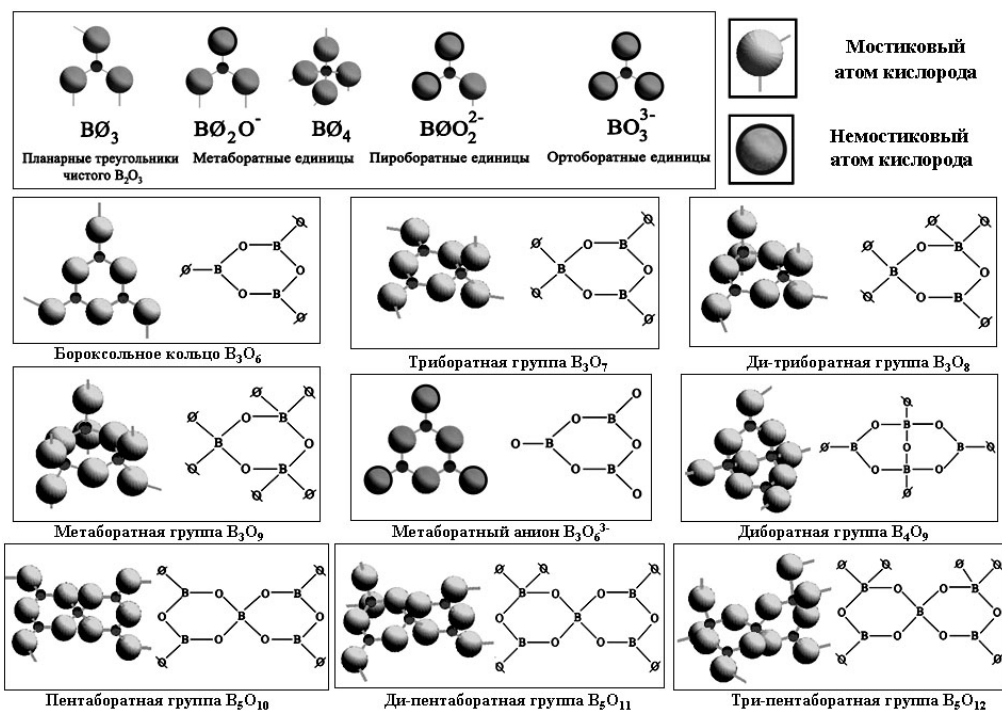


Рис. 1. Базовые структурные единицы и надструктурные группировки боратов. Обозначения надструктурных групп соответствуют тем, которые были приняты Кроз-Моу

Проведенный анализ литературных данных позволил выявить характерные особенности строения боратной стеклообразующей системы, закономерности изменения структуры объекта исследования в зависимости от состава и на отдельных примерах показана перспективность применения методов колебательной спектроскопии к изучению структуры щелочноборатных стекол и расплавов.

Во второй главе описаны физические основы колебательной спектроскопии и дана характеристика использованной в работе аппаратуры для регистрации колебательных спектров исследуемых образцов.

Высокотемпературные спектры КР были получены на специально созданной для проведения таких исследований установке на базе монохроматора ДФС – 24, которая характеризуется следующими особенностями:

1. Освещение образца производится по 180° геометрии, при этом расплав находится в платиновом тигле в вертикальной нагревательной печи;
2. Возбуждение спектров производится импульсным лазером и используется двухканальная стробируемая система счета фотонов (первый канал предназначен для регистрации полезного сигнала, второй – для регистрации теплового фона);
3. Управление спектрометром, накопление и обработка спектров осуществляется компьютером IBM PC.

Для возбуждения спектров КР использовался твердотельный импульсный лазер ЛТИ-701 ($\lambda = 532$ нм, $\langle P \rangle = 1$ Вт), работающий на частоте модуляции 8,7 кГц при длительности импульса на акустооптическом затворе 2 мкс. Длительности импульсов отпираания счетных каналов сигнала и фона были равны между собой и составляли ≈ 4 мкс. Спектральная ширина щели монохроматора при регистрации спектров КР во всех экспериментах не превышала 6 см^{-1} .

Для регистрации ИК-спектров боратных систем использовался ИК – Фурье спектрометр NEXUS-870 компании Thermo NICOLET. Количество сканов спектра выбиралось из соображений достижения разумного соотношения сигнал/шум (как правило, равнялось 64). Шаг выборки для записи спектра в файл составлял $1,928 \text{ см}^{-1}$. Обработка ИК и КР спектров производилась с помощью пакетов прикладных программ OMNIS и PEAKFIT.

Образцы были синтезированы из триоксида бора классификации ОСЧ и карбонатов щелочных металлов (Li, Na и K) классификации ХЧ. Перед определением навесок необходимые реагенты тщательно просушивались, затем взвешивались в необходимых пропорциях и перемешивались в ступке со спиртом. Полученную шихту высушивали при температуре $120 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов, после чего плавил в платиновом тигле в электропечи при температуре $1000 - 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ до полной гомогенизации расплава. Затем расплав переливали на воздухе в маленький платиновый тигель объемом 1 см^3 и закаляли при комнатной температуре. Для регистрации колебательных спектров продуктов кристаллизации расплавов полученное стекло вновь плавилось, а затем медленно охлаждалось прямо в печи.

Твердые образцы для исследования ИК спектров готовились способом прессования таблеток с наполнителем KBr. 530 мг спектрально чистого бромистого калия, предварительно хорошо просушенного при температуре $200 - 250 \text{ }^\circ\text{C}$, тщательно измельчали в агатовой ступке, после чего добавляли 0,1 мг исследуемого твердого вещества и вновь растирали. Полученная смесь прессовалась в специальной пресс-форме в таблетки под давлением $5000 - 10000 \text{ кг/см}^2$.

В **третьей главе** подробно рассмотрена интерпретация колебательных спектров боратов и приведены результаты исследования структуры щелочноборатных стекол методами колебательной спектроскопии.

Для получения количественной информации о структуре щелочноборатных стекол было проведено моделирование определенных участков спектров КР в виде суперпозиции элементарных линий при следующих условиях:

- 1- элементарные линии имеют гауссовскую форму;
- 2- интегральная интенсивность элементарных линий пропорциональна числу структурных группировок, колебаниями которых обусловлено ее появление;
- 3- число элементарных линий выбиралось таким образом, чтобы при минимально возможном количестве линий, коэффициент корреляции между экспериментальным и модельным спектрами был не менее 0,98;
- 4- используемый набор линий должен описывать спектры стекол в широком интервале составов и температур.

Примеры разложения высокочастотного контура спектров КР стекол системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ и борного ангидрида представлены на рис.2. Аналогичным образом раскладывались спектры КР натрий- и калийборатной систем.

Полосы Н1-Н5 были отнесены к колебаниям симметричных треугольников BO_3 , а линии Н6-Н7 связаны с колебаниями асимметричных единиц BO_2O (О-мостиковый атом кислорода, O^- -немостиковый атом кислорода). Используя интегральные интенсивности этих линий, в соответствии с ниже приведенной системой уравнений, были рассчитаны концентрации базовых структурных единиц.

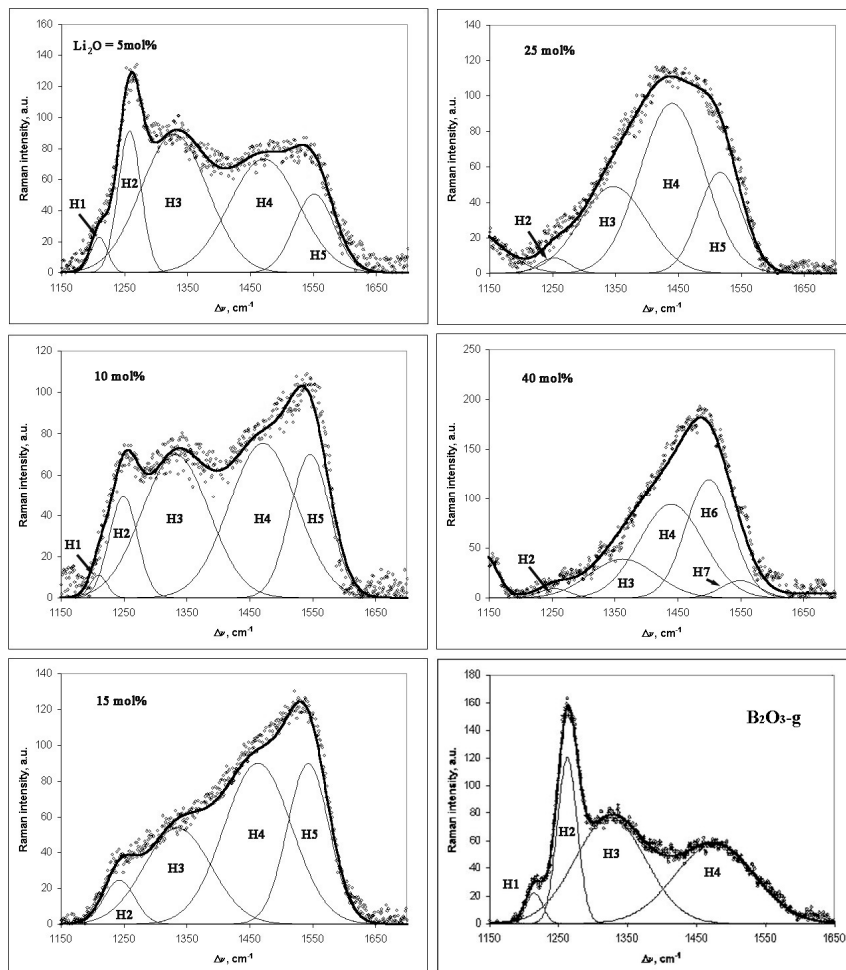


Рис.2. Примеры моделирования высокочастотного контура спектров КР стекол системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$

$$\sum_{k=1}^5 I_{Hk} = c_s N_{3s}, \quad \sum_{k=6}^7 I_{Hk} = c_a N_{3a} \quad \Rightarrow \quad \frac{\sum_{k=6}^7 I_{Hk}}{\sum_{k=1}^5 I_{Hk}} = A \frac{N_{3a}}{N_{3s}}, \quad A = \frac{c_a}{c_s}, \quad ,$$

$$\left\{ \begin{array}{l} N_4 + N_{3a} + N_{3s} = 1 \\ N_{3a} + N_4 = \frac{x}{100\% - x} \\ \frac{\sum_{k=6,7} I_{Hk}}{\sum_{k=1}^5 I_{Hk}} = A \frac{N_{3a}}{N_{3s}} \end{array} \right. \quad (1)$$

Здесь N_{3a} , N_{3s} , N_4 – концентрации базовых структурных единиц $\text{BO}_2\text{O}^-\text{BO}_3$, и BO_4^- соответственно, x - концентрация оксида – модификатора, выраженная в мол.%, I_{Hk} – интегральные интенсивности линий разложения, c_s , c_a и A коэффициенты пропорциональности.

Результаты вычислений показали, что в диапазоне составов от 0 до 25 мол.% содержания оксида-модификатора асимметричные треугольники отсутствуют в структуре стекол изученных систем, что указывает на полное подобие их локальной

структуры. Свыше 25 мол.% в структуре начинают образовываться немостиговые атомы кислорода, причем вероятность их образования увеличивается в ряду $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K}$.

Для изучения закономерностей изменения структуры среднего порядка в щелочноборатных стеклах было выполнено моделирование участка $650\text{-}900\text{ см}^{-1}$ зарегистрированных спектров КР.

На рис.3 в качестве примера представлено разложение спектров литийборатной системы.

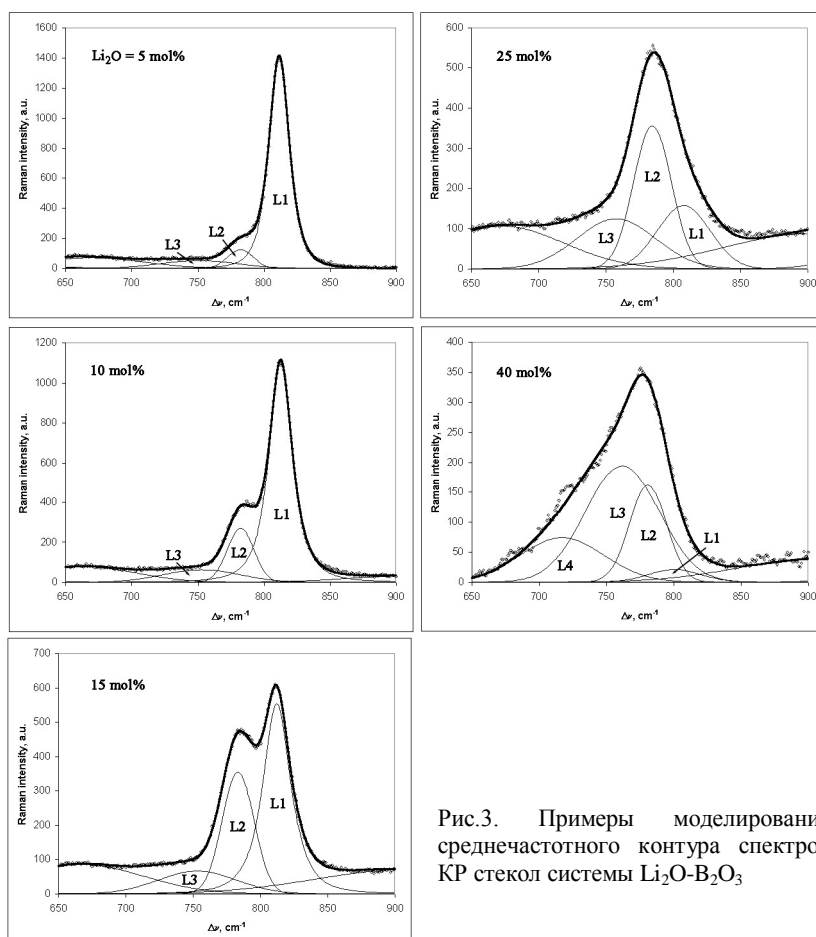


Рис.3. Примеры моделирования среднечастотного контура спектров КР стекол системы $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$

Выделенные линии L1-L4 были отнесены к симметричным валентным колебаниям борксолевых, триборатных, ди-триборатных колец и деформационным колебаниям мостиков В-О-В в цепочках $[\text{BO}_2\text{O}]_n$, соответственно. Данный участок спектров стекол натрий- и калийборатных систем моделировался аналогично.

Поскольку борксолевые, триборатные и ди-триборатные кольца включают в себя строго определенное количество базовых симметричных треугольников BO_3 , то нормируя интенсивности L1 - L3 на суммарную интенсивность линий Н1 – Н5 высокочастотного контура можно получить величины, пропорциональные концентрациям различного типа колец в структуре щелочноборатных стекол.

Зависимости полученных приведенных интенсивностей от состава показаны на рисунке 4. Из рисунка видно, что изменения измеренных отношений носят систематический характер как в зависимости от состава, так и в зависимости от типа катиона.

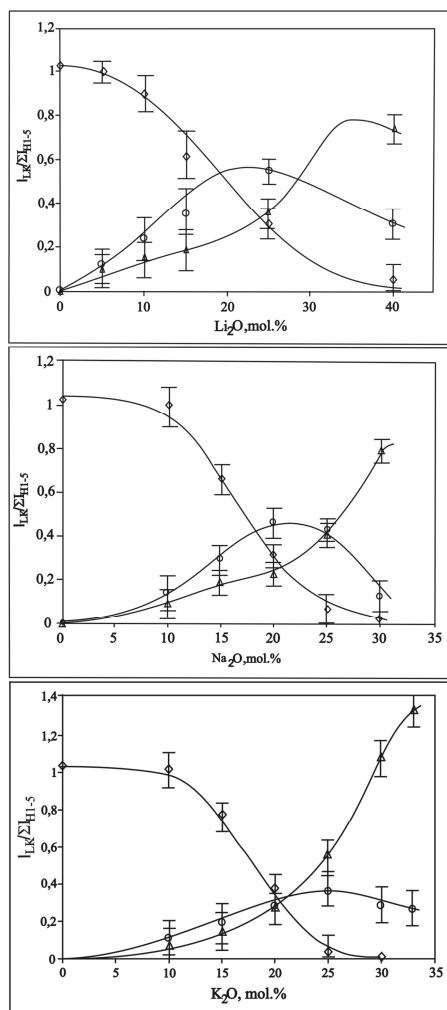


Рис.4. Зависимости приведенных интенсивностей линий L1-L3 спектров КР стекол щелочноборатных систем от состава. L1 - \diamond (бороксольные кольца), L2 - \circ (триборатные кольца), L3 - Δ (ди-триборатные кольца).

В четвертой главе содержатся результаты экспериментальных исследований структуры щелочноборатных расплавов с содержанием оксида-модификатора менее 50 мол.%. Всего было зарегистрировано более 100 спектров образцов, температура которых изменялась от 20 до 1150 °С. Для сопоставления спектров, полученных при разных температурах, была выполнена их корректировка на термическую населенность колебательных уровней:

$$I_{\text{корр}} = I \cdot \nu_0^3 [-\exp(-h\nu_0/kT) + 1] \cdot \frac{\nu}{(\nu_0 + \nu)^4}, \quad (2)$$

где $I_{\text{корр}}$ – скорректированная интенсивность, I – измеренная интенсивность, ν_0 – волновое число линий возбуждения спектров, ν - текущее волновое число, h – постоянная Планка, k – постоянная Больцмана, T – температура.

Для изучения закономерностей изменения локальной структуры образцов в зависимости от температуры высокочастотный участок спектров моделировался в виде

Таким образом, при исследовании структуры щелочноборатных стекол получены следующие основные результаты:

1. При содержании R_2O ($R = Li, Na, K$) до 25 мол.%, локальная структура стекол всех трех изученных систем подобна и состоит только из симметричных треугольников BO_3 и метаборатных тетраэдров BO_4^- и не зависит от типа катиона-модификатора. В этой области составов концентрации базовых структурных единиц могут быть определены аналитически.
2. В той же области составов, при полном подобии локальной структуры, структура в области среднего порядка изученных стекол различна и зависит от типа катиона-модификатора. Ширина области сосуществования надструктурных группировок (бороксольных, триборатных и ди-триборатных колец) увеличивается в ряду $K \rightarrow Na \rightarrow Li$.
3. При содержании оксида-модификатора свыше 25 мол.% в структуре стекол возможно образование метаборатных треугольников BO_2O^- . Граничное значение состава, соответствующее началу образования этих единиц, зависит от типа катиона и увеличивается в ряду $K \rightarrow Na \rightarrow Li$.
4. Высокозаряженные пиро- и ортоборатные единицы в структуре всех стекол в изученном диапазоне составов не образуются.

суперпозиции линий гауссовской формы, а затем, при помощи системы уравнений (1), рассчитывались концентрации базовых структурных единиц. При этом полагалось, что коэффициент A не зависит или во всяком случае слабо зависит от температуры.

По результатам моделирования были вычислены концентрации базовых структурных единиц в образцах. Полученные результаты показали, что увеличение температуры приводит к уменьшению в структуре стекла доли метабортных тетраэдров VO_4^- и росту концентрации асимметричных треугольников VO_2O^- . Доля симметричных тригональных единиц VO_3 не зависит от температуры. Динамическое равновесие между базовыми структурными единицами в расплавах может быть описано реакцией диспропорционирования



Равновесие этой реакции смещается вправо с ростом температуры.

Для всех изученных составов зависимости концентрации тетраэдров VO_4^- от температуры хорошо описываются двумя прямыми линиями с изломом вблизи некоторой температуры T_x^{SRO} (рис. 5). Данная температура соответствует началу структурной перестройки в области ближнего порядка. Значение этой температуры зависит от состава. От состава и типа катиона-модификатора зависит и наклон прямых, описывающих данные при температурах свыше T_x^{SRO} . Концентрация метабортных

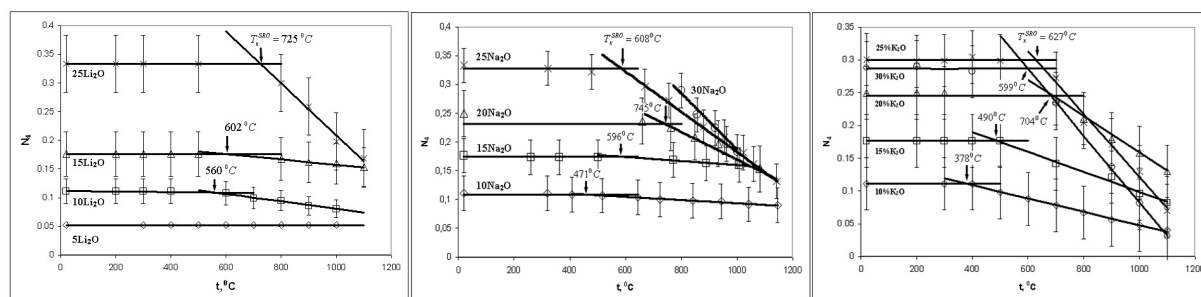


Рис. 5. Зависимости концентрации метабортных тетраэдров VO_4^- от температуры.

треугольников в расплавах одинаковых составов увеличивается в ряду $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K}$.

Используя в качестве начального приближения параметры элементарных линий L1-L4 (центр пика и ширина), определенных при разложении спектров КР стекол, было выполнено моделирование участка $650\text{-}900\text{ см}^{-1}$ высокотемпературных спектров. В результате было установлено, что в области низкощелочных (< 15 мол.%) составов характер изменения приведенных интенсивностей линий L1-L3 аналогичен для всех трех систем (рис. 6). В соответствии с принятой интерпретацией, в данной области составов структурные преобразования в области среднего порядка связаны главным образом с процессами разрушения борксольных колец и объединением высвободившихся треугольников VO_3 в фрагменты неупорядоченной сетки. Концентрации триборатных и ди-триборатных колец здесь слабо зависят от температуры.

При дальнейшем увеличении концентрации щелочного оксида характер изменения приведенных интенсивностей линий L1-L3 в зависимости от температуры меняется.

Например, в случае натрийборатной системы наблюдается уменьшение интенсивности линии L2, которое сопровождается ростом интенсивностей линий L1 и L3, а в случае калийборатной системы, увеличение температуры приводит к

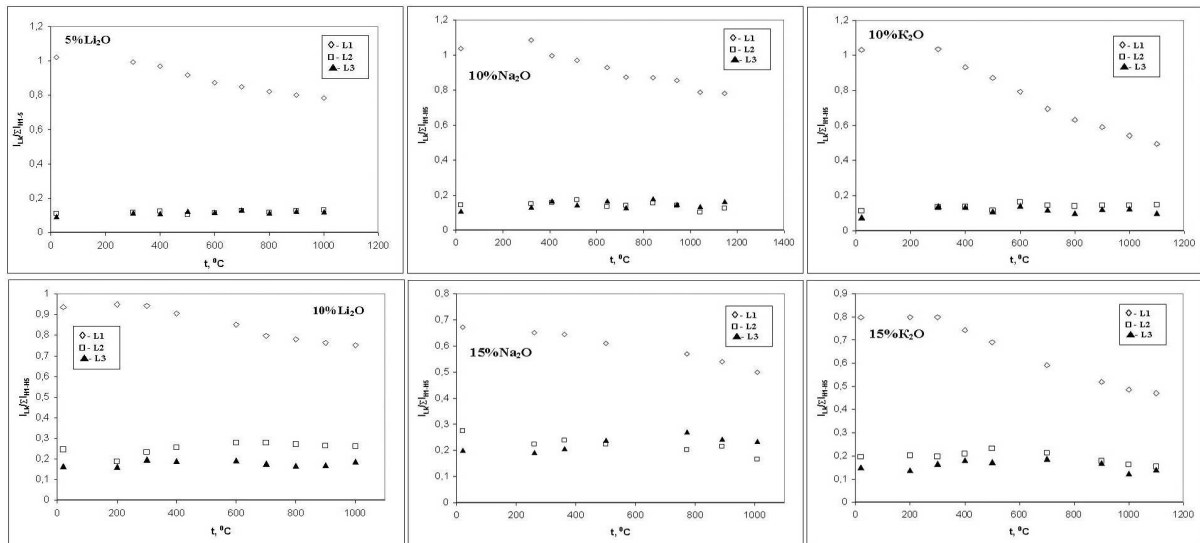


Рис. 6. Зависимости приведенных интенсивностей линий L1-L3 от температуры ($M_2O \leq 15$ мол.%).

уменьшению интенсивностей полос L2 и L3, а линия L1 слабо зависит от температуры (рис. 7).

Полученные зависимости для системы $Na_2O-B_2O_3$ можно объяснить, если предположить, что значительную роль в изменении структуры в области среднего порядка здесь уже играет трансформация надструктурных группировок друг в друга.

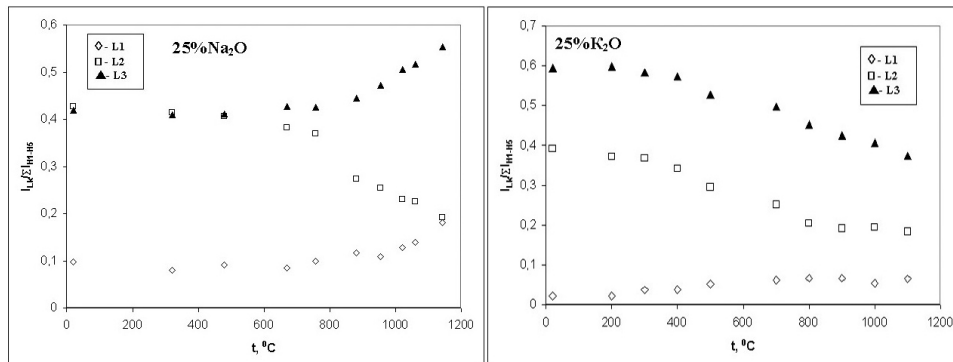


Рис. 7. Зависимости приведенных интенсивностей линий L1-L3 от температуры ($M_2O = 25$ мол.%).

Для системы $K_2O-B_2O_3$, уменьшение интенсивностей линий, связанных с колебаниями шестичленных боратных колец, имеющих в своем составе тетраэдры BO_4^- , может происходить как за счет образования немостиковых связей внутри такой группировки, так и за счет более статистического распределения базовых структурных единиц в структуре расплава по сравнению со стеклом.

На зависимостях приведенных интенсивностей линий L1-L3 от температуры можно выделить некоторую критическую температуру, ниже которой интенсивности L1-L3 слабо зависят от температуры, а выше – наоборот, явно зависят от температуры. Эта температура, обозначенная как T_x^{IRO} , соответствует началу структурной перестройки в области среднего порядка

В таблице 1 сведены значения температур T_x^{SRO} , T_x^{IRO} и T_g (T_g – температура стеклования). Видно, что в изученном диапазоне составов $T_x^{IRO} \approx T_g < T_x^{SRO}$.

Таблица 1.

Температуры T_x^{SRO} , T_x^{IRO} , T_g для ряда расплавов щелочноборатных систем

Состав, мол. %	Li ₂ O- B ₂ O ₃			Na ₂ O-B ₂ O ₃			K ₂ O-B ₂ O ₃		
	T_x^{SRO}	T_x^{IRO}	T_g	T_x^{SRO}	T_x^{IRO}	T_g	T_x^{SRO}	T_x^{IRO}	T_g
5	-	265	302	-	-	-	-	-	-
10	506	324	367	471	356	364	378	311	342
15	602	386	413	596	417	409	490	336	380
22/20	-	-	-	745	470	475	704	425	418
25	725	513	497	608	-	468	627	-	445
30	-	-	-	-	-	-	599	-	452

*Температура выражена в единицах °С.

Таким образом, проведенные исследования показали:

1. В изученном диапазоне составов релаксация структуры расплавов в процессе их закалки до стеклообразного состояния не связана с изменениями локальной структуры расплавов, а обусловлена структурными преобразованиями в области среднего порядка.
2. В области составов с содержанием оксида-модификатора менее 15 мол.% локальная структура расплавов и соответствующих по составу стекол подобна и слабо зависит от температуры. Вне зависимости от типа щелочного катиона, в данном интервале составов, структурные преобразования в области среднего порядка связаны, в основном, с процессом разрушения борксольных колец.
3. При содержаниях оксида-модификатора выше 15 мол.% роль структурных преобразований в области ближнего порядка значительно возрастает – наблюдается трансформация метаборатных тетраэдров BO_4^- в метаборатные треугольники BO_2O^- . В этом же диапазоне составов изменения структуры в области среднего порядка уже не ограничены термической диссоциацией борксольных колец, а также связаны с процессами разрушения надструктурных группировок различного типа и их преобразованиями друг в друга.
4. Разрушение надструктурных группировок, имеющих в своем составе метаборатные тетраэдры, может происходить как за счет образования немостиковых связей внутри такой группировки, так и за счет более статистического распределения базовых структурных единиц в структуре расплава по сравнению со стеклом.

В пятой главе представлены результаты экспериментальных исследований структуры высокощелочных боратных расплавов на примере системы Li₂O-B₂O₃. Анализ спектров КР расплавов различного состава, зарегистрированных при одинаковой температуре показал, что увеличение концентрации щелочного оксида приводит к последовательной трансформации метаборатных единиц BO_2O^- в пироборатные (BOO_2^{2-}), а затем и в ортоборатные (BO_3^{3-}) группы.

Установлено, что при увеличении температуры расплава метабората лития доля метаборатных тетраэдров BO_4^- уменьшается, а треугольников BO_2O^- - растет. Кроме того, растет концентрация пироборатных единиц BOO_2^{2-} . Следовательно, изменения локальной структуры расплава данного состава описываются реакциями диспропорционирования:



равновесие которых смещается вправо при увеличении температуры.

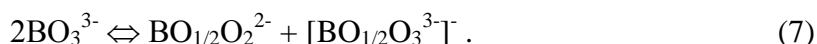
Рост температуры расплава состава пиробората лития приводит к тому, что растет концентрация орто- и метаборатных единиц и уменьшается концентрация

пироборатных групп. В данном случае взаимодействие между структурными единицами в расплаве может быть описано реакцией:



В структуре расплавов ортобората лития помимо ортоборатных единиц VO_3^{3-} присутствуют также и пироборатные группы BOO_2^{2-} .

Из необходимости соблюдения баланса заряда следует, что в структуре $3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ должны присутствовать еще и высокозаряженные боратные полиэдры вида $[\text{BOO}_3^{3-}]$ (тетраэдр BO_4 с тремя немостиковыми атомами кислорода). Следовательно, структурные преобразования в расплавах ортобората лития могут быть описаны следующей реакцией:



Основные результаты и выводы

1. Предложена методика моделирования спектров комбинационного рассеяния света (КР) стекол и расплавов щелочноборатных систем в виде суперпозиции линий гауссовской формы, позволяющая с единых позиций проводить количественный анализ их структуры как в области ближнего, так и в области среднего порядков.
2. До 25 мол.% содержания щелочного оксида, локальная структура стекол всех трех изученных систем не зависит от катиона-модификатора и состоит только из симметричных треугольников VO_3 и метаборатных тетраэдров VO_4^- .
3. В той же области составов, при полном подобии локальной структуры, структура в области среднего порядка изученных стекол различна и зависит от типа катиона-модификатора. Ширина области сосуществования надструктурных группировок (бороксольных, триборатных и ди-триборатных колец) различного вида увеличивается в ряду $\text{K} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{Li}$.
4. При содержании оксида-модификатора выше 25 мол.% в структуре стекол возможно образование метаборатных треугольников VO_2O^- . Граничное значение состава, соответствующее началу образования этих единиц, зависит от типа катиона и увеличивается в ряду $\text{K} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{Li}$.
5. В области составов с содержанием оксида-модификатора менее 15 мол.% локальная структура расплавов и соответствующих по составу стекол подобна и слабо зависит от температуры. Вне зависимости от типа щелочного катиона, в данном интервале составов, структурные преобразования затрагивают главным образом область среднего порядка, причем уменьшение доли базовых структурных единиц, объединенных в надструктурные группировки, происходит в основном за счет разрушения бороксольных колец.
6. При содержаниях в расплавах оксида-модификатора выше 15 мол.% роль структурных преобразований в области ближнего порядка значительно возрастает – наблюдается трансформация метаборатных тетраэдров VO_4^- в метаборатные треугольники VO_2O^- . В этом же диапазоне составов изменения структуры в области среднего порядка уже не ограничены термической диссоциацией бороксольных колец, а также связаны с процессами разрушения надструктурных группировок различного типа и их преобразованиями друг в друга.
7. Впервые получены спектры КР высокощелочных расплавов системы $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. Определены существующие в этих расплавах базовые структурные единицы и установлены реакции взаимодействия между ними.

Основные публикации по теме диссертации

В журналах перечня ВАК

1. Осипов А.А. Анионные группировки в системах $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$: компьютерное моделирование - модель плоской квадратной сетки / А.А. Осипов, **Л.М. Осипова**, В.Н.Быков, В.Н. Анфилогов // Расплавы, 2003, № 3, с. 25-31.
2. Осипов А.А. Структура расплавов и стекол системы $\text{K}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ по данным высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния света / А.А. Осипов, **Л.М. Осипова**, В.Н. Быков // Расплавы, 2005, №5, с. 89-94.
3. **Осипова Л.М.**, Структура высокощелочных расплавов литиевооборотной системы по данным колебательной спектроскопии / **Л.М. Осипова**, А.А. Осипов, В.Н. Быков // Физика и химия стекла, 2007, т.33, №5, с. 669 – 677.

В других изданиях

4. **Осипова Л.М.** Структура расплава B_2O_3 по данным спектроскопии комбинационного рассеяния / Л.М. Осипова, А.А. Осипов, В.Н. Быков // Тезисы докладов ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии, Москва, 2003, с. 53-54.
5. **Осипова Л.М.** Структура расплава B_2O_3 по данным спектроскопии комбинационного рассеяния / Л.М. Осипова, А.А. Осипов, В.Н. Быков // Электрон. науч.-информ. журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН», № 1(21)'2003, М.:ИФЗ РАН, 2003.
6. **Osipova L.M.** Structure of B_2O_3 melts by Raman spectroscopy / L.M. Osipova, A.A. Osipov, V.N. Bykov // Vestn. Otd. nauk o Zemle RAN, N 1(21)'2003, Moscow, IPE RAS, 2003. URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2007/informbul-1_2007/magm-34e.pdf
7. **Осипова Л.М.** Структура боратных расплавов по данным высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния света / Л.М. Осипова, А.А. Осипов, В.Н. Быков // Труды XI Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов», Екатеринбург, 2004, т. 3, с. 172-177.
8. **Осипова Л.М.** Структурные исследования расплавов мета-, пиро- и ортобората лития методом колебательной спектроскопии / Л.М. Осипова, А.А. Осипов // Тезисы докладов ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии, Москва, 2007, с. 60.
9. **Осипова Л.М.** Структурные исследования расплавов мета, пиро и ортобората лития методом колебательной спектроскопии / Л.М. Осипова, А.А. Осипов // Электрон. науч.-информ. журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН», № 1(25)'2007, М.:ИФЗ РАН, 2007.
10. **Osipova L.M.** Structural investigation of meta-, pyro- and orthoborate lithium melts by Raman Spectroscopy / L.M. Osipova, A.A. Osipov // Vestn. Otd. nauk o Zemle RAN, №1(25)'2007, Moscow, IPE RAS, 2007.URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2007/informbul-1_2007/term-44e.pdf
11. **Осипова Л.М.** Структура высокощелочных расплавов литиевооборотной системы по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света / Л.М. Осипова, А.А. Осипов // Материалы XVI Международного совещания по кристаллохимии и рентгенографии минералов. Миасс, 2007, с. 255-256.
12. **Осипова Л.М.** Экспериментальное изучение влияния типа катиона на структуру щелочно-боратных стекол / Л.М. Осипова, А.А. Осипов // Тезисы докладов ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии, Москва, 2008.

13. Osipov A.A. Structural investigation of $R_2O-B_2O_3$ ($R=Li, Na, K$) glasses and melts by high-temperature Raman spectroscopy / A.A. Osipov, **L.M. Osipova** // Abstracts of the 6th International Conference on Borate Glasses, Crystals and Melts, Japan, August 18-22, 2008, p. 30.
14. **Осипова Л.М.** Локальная структура стекол и расплавов системы $M_2O-B_2O_3$ ($M=Li, Na, K$) по данным комбинационного рассеяния / А.А. Осипов, Л.М. Осипова // Труды XII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов», Екатеринбург, 22-26 сентября 2008г., т.3, с. 41-44.
15. Осипов А.А. Надструктурные группировки в щелочноборатных стеклах и расплавах: исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния / А.А. Осипов, **Л.М. Осипова** // Труды XII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов», Екатеринбург, 22-26 сентября 2008г., т.3, с. 45-48.
16. Быков В.Н. Структура силикатных и других оксидных расплавов: исследование методом высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния / В.Н. Быков, А.А. Осипов, **Л.М. Осипова**, Т.Н. Иванова, В.Н. Анфилогов // Мир минералов, кристаллов и наноструктур: Сб. статей, Сыктывкар, 2008, с. 139-149.