

## ФОРМИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ БАЗЫ ДАННЫХ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ СТЕКОЛ И РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ $K_2O-GeO_2$

Штенберг М.В.<sup>1</sup>, Королева О.Н.<sup>1</sup>, Бычинский В.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ЮУ ФНИЦ МуГ УрО РАН, Миасс, Россия, [shtenberg@mineralogy.ru](mailto:shtenberg@mineralogy.ru)

<sup>2</sup>Институт геохимии им. А.П. Виноградова, Иркутск, Россия

Исследование германатных систем имеет большое значение, как в практическом плане, так и для фундаментальной науки. Благодаря своим свойствам германаты и материалы на их основе используются при производстве лазерных систем, оптических конверторов, люминофоров, нанопористых материалов [Chang et al., 2008; Feng et al., 2019; Juarez-Arellano et al., 2003]. Кроме того, германатные стекла можно рассматривать как структурные аналоги высокобарических силикатных систем. При повышении давления до 40–100 ГПа в силикатных расплавах происходит увеличение координационного числа атомов кремния с 4 до 6 и выше [Prescher et al., 2017]. В германийсодержащих стеклах при нормальных условиях наряду с Ge(IV) могут образовываться высококоординированные атомы Ge(V), Ge(VI) в зависимости от состава. Экспериментально было подтверждено наличие пятикоординированных атомов германия в соединении  $K_2Ge_8O_{17}$ , а шестикоординированных – в  $K_2Ge_4O_9$  [Di Martino et al., 2001]. Исследование характеристик таких германатов позволит получить важную информацию о строении природных магматических расплавов.

Для создания физико-химической модели строения стекол и расплавов необходимо наличие единой согласованной термодинамической базы данных веществ. Регрессионный анализ позволяет проводить корреляцию между термодинамическим потенциалом, составом и определенными свойствами соединений. Исходя из этой корреляции – оценивать термодинамические потенциалы малоизученных соединений.

Погрешность расчетов может быть менее 5%, что сопоставимо с точностью экспериментальных методов.

Ранее нами были получены уравнения зависимости значений основных термодинамических функций от состава для щелочных германатов, германосиликатов и борогерманатов [Shtenberg et al., 2017; Shtenberg et al., 2020; Штенберг и др., 2018]. Уравнения были получены с учетом погрешности исходных экспериментальных данных с использованием весовых коэффициентов. Это позволило существенно улучшить качество регрессионного анализа. Оценка термодинамических свойств соединений выполнялась на основе классического аддитивного метода Неймана-Коппа:

$$F(A_k B_l) = kF(A) + lF(B), \quad (1)$$

где  $F$  – произвольный термодинамический или термохимический потенциал;  $A$  и  $B$  – структурные единицы (элементы, ионы, оксиды и т. д.), на которые могут быть разложены исследуемые вещества;  $k$  и  $l$  – количество структурных единиц.

При расчете энтропии, энтальпии образования и стандартной теплоемкости щелочных германатов соответственно использовались следующие уравнения:

$$S^\circ(x_{ij}Me_2O \cdot x_{i1}GeO_2; K; 298.15 K) = 48.657 \cdot x(GeO_2) + 44.603 \cdot x(Li_2O) + 83.425 \cdot x(Na_2O) + 117.202 \cdot x(K_2O) \text{ Дж} \cdot K^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}. \quad (2)$$

$$\Delta_f H^\circ(x_{ij}Me_2O \cdot x_{i1}GeO_2; K; 298.15 K) = -626.676 \cdot x(GeO_2) - 698.569 \cdot x(Li_2O) - 579.601 \cdot x(Na_2O) - 569.652 \cdot x(K_2O) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \quad (3)$$

Таблица 1. Значение термодинамических функций (298.15 K) основных структурных единиц в системе  $K_2O-GeO_2$

Соединение	Тип	$S^\circ$ , Дж·К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$\Delta_f H^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$C_p^\circ$ , Дж·К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$\Delta_f G^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
$K_2Ge_8O_{17}$	Ge(V)	506.5	-5583	492.2	-5101
$K_2Ge_4O_9$	Ge(VI)	311.8	-3076	284.3	-2818
$KGeO_{2.5}$	$Q^3$	107.2	-911	90.2	-838
$K_2GeO_3$	$Q^2$	165.9	-1196	128.5	-1106
$K_3GeO_{3.5}$	$Q^1$	224.4	-1481	166.7	-1374
$K_4GeO_4$	$Q^0$	283.1	-1766	205.0	-1642

$$C_p^\circ(x_{ij}Me_2O \cdot x_{il}GeO_2; \kappa; 298.15 \text{ K}) = 51.961 \cdot x(GeO_2) + 54.455 \cdot x(Li_2O) + 68.454 \cdot x(Na_2O) + 76.505 \cdot x(K_2O) \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}. \quad (4)$$

Стехиометрические соединения, которые необходимо учесть в модели, имеют следующий состав:  $GeO_2$ ,  $0.5K_2Ge_2O_5$ ,  $K_2GeO_3$ ,  $0.5K_6Ge_2O_7$  и  $K_4GeO_4$ . Их термодинамические функции приняты равными функциям германиевокислородных тетраэдров  $Q^t$ - $Q^o$ . Для термодинамического описания компонентов, содержащих Ge(V) и Ge(VI), нужно использовать характеристики  $K_2Ge_8O_{17}$  и  $K_2Ge_4O_9$ , соответственно.

В таблице 1 представлены результаты оценки термодинамических данных для структурных единиц  $Q^n$  и соединений, содержащих пяти- и шестикординированные атомы германия при температуре 298.15 К. С использованием этих данных появилась возможность термодинамического моделирования структуры стекол и расплавов в программном комплексе «Селектор-С». Получено качественное соответствие вычисленного распределения структурных единиц с экспериментальными данными из спектроскопии комбинационного рассеяния [Koroleva et al., 2019; Koroleva, Osipov, 2020].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Штенберг М.В., Бычинский В.А., Королева О.Н., Коробатова Н.М., Мосунова Т.В., Дмитриева А.П. Расчет термодинамических свойств щелочных борогерманатов и германосиликатов // Вестник ЮУрГУ: Серия «Химия». 2018. Т. 10. № 4. С. 34–43.
2. Chang Y.-S., Lin H.-J., Chai Y.-L., Li Y.-C. Preparation and luminescent properties of europium-activated  $YInGe_2O_7$  phosphors // Journal of Alloys and Compounds. 2008. V. 460. No. 1. P. 421–425.
3. Di Martino D., Santos L.F., Marques A.C., Almeida R.M. Vibrational spectra and structure of alkali germanate glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 2001. V. 293. No. 1. P. 394.
4. Feng X., Li F.Q., Lin A.X., Chai X.X., Wang F., Zhu Q.H., Wang Z.P., Sun X.B., Sun X. Optically poled germanosilicate glass as a nonlinear material for second harmonic generation // Laser Physics. 2019. V. 29. No. 3. P. 036002.
5. Juarez-Arellano E.A., Bucio L., Hernandez J.A., Camarillo E., Carbonio R.E., Orozco E. Synthesis, crystal structure, and preliminary study of luminescent properties of  $InTbGe_2O_7$  // Journal of Solid State Chemistry. 2003. V. 170. No. 2. P. 418–423.
6. Koroleva O.N., Korobatova N.M., Shtenberg M.V., Ivanova T.N. Structure of glasses of the  $Li_2O$ - $K_2O$ - $GeO_2$  system: Raman spectroscopic data // Geochemistry International. 2019. V. 57. No. 3. P. 331–340.
7. Koroleva O.N., Osipov A.A. In situ Raman spectroscopy of  $K_2O$ - $GeO_2$  melts // Journal of Non-Crystalline Solids. 2020. V. 531 P. 119850.
8. Prescher C., Prakapenka V.B., Stefanski J., Jahn S., Skinner L.B., Wang Y. Beyond sixfold coordinated Si in  $SiO_2$  glass at ultrahigh pressures // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2017. V. 114. No. 38. P. 10041–10046.
9. Shtenberg M.V., Bychinskii V.A., Koroleva O.N., Korobatova N.M., Tupitsyn A.A., Fomichev S.V., Krenev V.A. Calculation of the formation enthalpies, standard entropies, and standard heat capacities of alkali and alkaline-earth germanates // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2017. V. 62. No. 11. P. 1464–1468.
10. Shtenberg M.V., Bychinskiy V.A., Tupitsyn A.A., Koroleva O.N. Evaluation of thermodynamic properties of alkaline борогерманатов and germanosilicates using the regression analysis method // International Journal of Thermodynamics. 2020. V. 23. No. 4. P. 252–258.