

© Поляков В. Б. \*, Арискин А. А. \*\*

## МОДЕЛИРОВАНИЕ СОСТАВА И ПРОПОРЦИЙ АНИОНОВ В ПОЛИМЕРИЗОВАННЫХ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

\* *Институт экспериментальной минералогии РАН,  
Россия, 142432, Черноголовка, Московская обл.*

\*\* *Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН,  
Россия, 119991, Москва, ул. Косыгина, 19*

Представлена новая статистическая модель равновесной структуры полимерных комплексов силикатного расплава, позволяющая рассчитывать молекулярно-массовые распределения для полианионов общей формулы  $(\text{Si}_i\text{O}_{3i+1-j})^{2(i+1-j)-}$ , где  $i$  — число атомов кремния, а  $j$  — число внутримолекулярных замыканий мостиковых связей. Модель реализована в виде ЭВМ программы STRUCTON (версия 1.1, 2006), предназначенной для расчета состава и пропорций полианионов при разной степени полимеризации системы. Исполняемый код реализован на персональных компьютерах, в качестве входных параметров используются заданные распределения  $Q^n$ -структонов, найденные экспериментально (КР и ЯМР спектроскопия) или оцененные теоретически. При помощи программы STRUCTON проведены тестовые расчеты для трех произвольных распределений  $Q^n$ -частиц, отвечающих разной степени полимеризации  $0.25 \leq \alpha \leq 0.49$  и присутствию в модельной системе  $10^4$  исходных структонов. Результаты статистического моделирования демонстрируют формирование ограниченного ансамбля полимерных комплексов, среднее число разновидностей которых варьирует от 46 до 141. Это коррелирует с увеличением среднего размера анионов от 1.87 до 8.60 и сокращением общего числа полимерных частиц от 5320 до 1166 в указанном диапазоне  $\alpha$ .

**Введение.** В современной теории стеклообразующих расплавов получили распространение термодинамические модели, допускающие образование в расплаве молекулярных комплексов (ассоциатов), которые находятся в обратимом химическом равновесии с непрореагировавшими оксидами и подчиняются закону действующих масс [1]. Методы моделирования подобных систем разработаны на основе теории ассоциированных растворов [2] и применяются при описании свойств смешения металлургически важных оксидных [3], некоторых щелочносиликатных и силикатнооборотных систем (см., например, [4, 5]). Вместе с тем, одной из главных проблем практического использования этих моделей остается выбор оптимального набора химических соединений, при помощи которого можно адекватно описывать поведение более сложных систем, включающих различные сочетания оксидов металлов и комплексообразующих компонентов, в частности  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При решении этой проблемы недостаточно опираться на данные по физическим свойствам стекол или характеристики простых фазовых диаграмм. Оказывается необходимым привлечение структурно-химических моделей, основанных на результатах спектроскопических

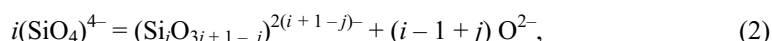
Поступило 23 мая 2007 г.

исследований структуры силикатных расплавов и учитывающих возможность формирования разнообразных комплексов, в том числе с высокими молекулярными массами. Это подразумевает необходимость разработки и анализа моделей полимерных равновесий, которые реализуются в силикатных расплавах и приводят к образованию кремнекислородных группировок, сильно различающихся по составу, размеру, заряду, строению и т. п.

В 60—70-х годах прошлого столетия было представлено несколько подходов к построению модели силикатной жидкости, которая учитывает диссоциацию оксидов металлов в расплаве



и поликонденсацию кремнекислородных тетраэдров с образованием цепочно-кольцевых структур высокой размерности



где  $i$  — размер полианиона (число атомов кремния),  $j$  — число внутримолекулярных замыканий кремнекислородных связей Si—O—Si [6—9]. Эти реакции приводят к образованию цепочечных ( $j = 0$ ) и разнообразных циклических (или «кольцевых»,  $j \geq 1$ ) структур, а их общей особенностью является допущение о равновесии между конечным числом полимерных форм и низкомолекулярным продуктом — ионами  $\text{O}^{2-}$ . Концентрация (активность) ионов свободного кислорода  $\text{O}^{2-}$  рассматривается как показатель основности силикатного расплава [10—12] и играет важную роль в оценке степени полимеризации кремнекислородной матрицы, распределения анионных комплексов по размеру. Именно знание распределения анионных комплексов по размеру, т. е. молекулярно-массового распределения (ММР) [13], является критическим для оценки термодинамических свойств силикатных расплавов согласно теории ассоциированных растворов [8, 14, 15].

Попытки расчета ММР проводились при помощи методов статистического моделирования [16, 17] и полуэмпирических моделей анионных равновесий, которые были предложены для описания линейных и разветвленных цепей [18—21], преобладающих линейно-кольцевых структур [22] и «всевозможных» комплексных анионов [23] с учетом изомеров [7, 8], а также методами молекулярного моделирования [24, 25]. Несмотря на многочисленные попытки, к настоящему времени не предложена удовлетворительная модель, позволяющая рассчитывать ММР [1, 4].

В данной статье представлен новый подход к решению задачи о ММР анионных комплексов в силикатных расплавах и представлены результаты расчетов для расплавов низкой и умеренной степеней полимеризации до «точки гелеобразования» силикатной жидкости.

В настоящей работе мы используем термин гелеобразования, представленный в Большом энциклопедическом словаре «Химия» [26] следующим образом: «Гелеобразование — переход жидкостей в твердообразное состояние ... вследствие возникновения в объеме жидкости пространственной структурной сетки. ... В расплавах полимеров сетка образуется вследствие химического сшивания линейных макромолекул, в результате трехмерной полимеризации или поликонденсации мономеров. ... Момент времени, когда реакционная смесь теряет текучесть вследствие сшивки растущих полимерных цепей, называется точкой гелеобразования ...»

**Основные принципы моделирования ансамбля полианионов.** Входным параметром модели является информация о распределении в полимеризованной матрице кремнекислородных тетраэдров с разным количеством односвязанных (концевых, немостиковых) и двусвязанных (мостиковых) атомов кислорода. Подобные «Si-частицы» получили название  $Q^n$ -структурных ( $0 \leq n \leq 4$ ) и соответствуют структурным единицам, из которых составлены полимерные комплексы разного размера [11, 26, 27].

$Q^4$ -структон — это мономер, все четыре кремнекислородные связи которого являются «мостиковыми»; для структуронов  $Q^3$ ,  $Q^2$  и  $Q^1$  отношения мостиковых и немостиковых связей составляют 3 : 1, 1 : 1 и 1 : 3 соответственно. Квазичастица  $Q^0$ , которая включает четыре концевых атома кислорода, представляет единственный структурон, совпадающий с реальным анионом полимеризованной матрицы — мономером  $SiO_4^{4-}$ . Распределение (относительную концентрацию)  $Q^n$ -структонов можно измерить с помощью методов ЯМР и КР спектроскопии [28—31]. В ряде случаев предполагали, что распределение структуронов может быть описано с помощью распределения Бернулли [11, 16, 33], что эквивалентно предположению о равной реакционной способности химических связей, которое обычно используется в кинетических моделях роста полимерных кремнекислородных цепей [18—21].

В рамках предлагаемой модели полимеризованный анион рассматривается как случайная последовательность  $Q^n$ -структонов. Полный анионный ансамбль представляется в виде совокупности всевозможных полимеров, т. е. случайных последовательностей кремнекислородных тетраэдров, отвечающих заданному распределению  $Q^n$ -структонов в силикатной матрице.

Количество ионов  $O^{2-}$  в поликонденсированной системе зависит от химического состава расплава и числа новообразованных мостиковых связей (2), и поэтому также однозначно определяется распределением  $Q^n$ -структонов для расплава заданного состава. Это позволяет не учитывать присутствия свободных ионов кислорода при моделировании ансамбля полианионов, отвечающего заданному распределению структуронов.

Алгоритм реконструкции полианионов можно строить по принципу последовательной сборки  $Q^n$ -структонов, когда на каждом шаге моделирования образуется одна связь Si—O—Si соответственно реакции (2). Очевидно, что частица  $Q^1$  в процессе полимеризации может образовать только одну мостиковую связь. Эту «потенциально мостиковую» связь будем называть *ненасыщенной*. Структоны  $Q^2$ ,  $Q^3$  и  $Q^4$  имеют две, три и четыре ненасыщенные связи соответственно. Согласно сформулированному определению, моделирование полианионов путем последовательной сборки  $Q^n$ -структонов можно рассматривать как «процесс насыщения ненасыщенных связей». Полимерную частицу, в которой все связи насыщены, будем считать сформированной. Таким образом, моделирование ансамбля полианионов в расплаве сводится к процессу последовательного накопления из полимеров, составленных из  $Q^n$ -структонов с насыщенными мостиковыми связями. Единственной частицей, которая не образует мостиковых связей, является  $Q^0$  — она интерпретируется как ион  $SiO_4^{4-}$  и добавляется к модельному ансамблю полианионов в качестве самостоятельной структурной единицы.

Следует отметить, что модель допускает использование в качестве входной информации различных распределений  $Q^n$ -структонов в стеклообразующих расплавах и позволяет таким образом учесть неравную реакционную способность концевых атомов кислорода, которая находит отражение в вариациях пропорций  $Q^n$ -структонов при фиксированном соотношении немостиковых и мостиковых связей в силикатном расплаве [14]. Результаты спектрометрических исследований силикатных стекол и расплавов представляют обширный экспериментальный материал по распределению  $Q^n$ -структонов [29—32].

**Алгоритм моделирования ММР силикатного расплава.** Рассмотрим  $N$  исходных «мономеров», которые представляют  $Q^n$ -структоны, распределенные в пропорции  $x_0 : x_1 : x_2 : x_3 : x_4 (x_0 + x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1)$ . Очевидно, вероятность ( $P_n$ ) того, что следующим мономером в процессе сборки полимерной последовательности является  $Q^n$ -структон, равна относительной доле данного структурона, т. е.,  $P_n = x_n$ . С вероятностью  $P_0$  первой частицей может быть  $Q^0$ . Если первым случайно выпавшим мономером является  $Q^0$ , то число ионов  $SiO_4^{4-}$  в силикатном расплаве становится рав-

ным 1. В дальнейшем при каждом выпадении  $Q^0$ -частицы число  $\text{SiO}_4^{4-}$  ионов увеличивается на единицу. Если первым случайно выпавшим мономером оказывается структон  $Q^1$  (вероятность этого события  $P_1$ ), то этот потенциальный фрагмент полимера является ненасыщенным и выбор последовательности мономеров будет продолжен. Очевидно, что процесс насыщения связи, выбранного на первом шаге структона  $Q^1$ , продолжится только после выпадения частицы, также имеющей ненасыщенные связи. Вероятность этого события равна  $(1 - P_0)$ , поскольку выпадение мономера  $Q^0$  не может привести к насыщению мостиковых связей, а его исключение из сферы реакции сопровождается увеличением числа ионов  $\text{SiO}_4^{4-}$  в силикатном расплаве. В итоге следующим мономером в формируемой последовательности может оказаться  $Q^1$ . Вероятность этого события для второго мономера в последовательности реагентов  $P_1 / (1 - P_0)$ . В этом случае две ненасыщенные мостиковые связи от двух структонов  $Q^1$  реализуются в виде одной насыщенной связи димера  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ , который представляет законченную полимерную частицу (полианион) и добавляется к ансамблю частиц полианионной матрицы. После образования насыщенного димера (как и любой другой частицы с насыщенными связями), начинается процесс формирования следующей полимерной последовательности. Если второй частицей в полимерной последовательности является  $Q^2$ ,  $Q^3$  или  $Q^4$ -частица, то получающийся в результате образования одной мостиковой связи «димер» не будет насыщенным (остаются одна, две или три ненасыщенные связи) и процесс формирования нового полимера будет продолжен. Однако если вторым мономером в этой последовательности окажется структон  $Q^2$ , а третьим  $Q^1$ , то образованный тример не будет иметь ненасыщенных связей и должен интерпретироваться как ион  $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$ . Вероятность образования такого иона равна  $P_1^2 P_2 / (1 - P_0)^2$ .

На формирование полимеров в данной модели накладывается важное ограничение — два мономера в одной последовательности могут быть связаны только одной мостиковой связью. Это ограничение эквивалентно невозможности силикатным тетраэдрам «соединиться» по ребру или грани. Соединения возможны только по вершинам тетраэдров. В частности, это делает невозможным образование циклических димеров, состоящих из  $Q^1$  и  $Q^2$  ( $\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$ ) или двух  $Q^2$ -частиц ( $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ ). Подобным образом исключаются и другие метастабильные «кольцевые» структуры, например  $\text{Si}_3\text{O}_8^{4-}$  и тетрамер  $\text{Si}_4\text{O}_{10}^{4-}$ . Минимальный циклический полимер, который может быть образован в этом случае, это ион  $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ , составленный из трех структонов  $Q^2$ . Вероятность образования такого тримера, согласно нашей модели, складывается из двух последовательных событий: образования ненасыщенного тримера, включающего три  $Q^2$ -частицы и имеющего две ненасыщенные связи, и последующего замыкания (циклизации) за счет образования мостиковой связи между первым и третьим ненасыщенными мономерами в тримере. Очевидно, что вероятность первого события равна  $P_2^3 / (1 - P_0)^2$ . Дальнейшая судьба ненасыщенного тримера в нашей модели может быть следующей: либо соединение с какой-нибудь из ненасыщенных  $Q^n$ -частиц (остающихся в резервуаре возможных реагентов); либо циклизация, т. е. образование мостиковой связи между первым и третьим мономерами. Очевидно, условная вероятность<sup>1</sup> суммы этих двух событий равна единице.

Если в качестве следующего мономера в нашей последовательности выпадает  $Q^1$ -структон, имеющий одну ненасыщенную связь, то он может соединиться с ненасыщенным тримером двумя способами (по числу ненасыщенных связей этого тримера), тогда как циклизация может произойти только одним способом (см. выше). В предположении равной вероятности образования мостиковой связи любой парой ненасыщенных связей  $Q^n$ -структонов вероятность циклизации в случае выпадения

<sup>1</sup> Под условной или байесовской вероятностью события понимается вероятность данного события, если другое событие уже совершилось. В нашем случае совершившимся событием является образование ненасыщенного тримера из трех  $Q^2$ -частиц.

Таблица 1

**Представление составов цепочечных и циклических полимерных комплексов  
как последовательности  $Q^n$ -структонов**

Линейные и разветвленные цепи ( $j = 0$ )					Циклические комплексы ( $j = 1$ )				
Состав аниона	$Q^1$	$Q^2$	$Q^3$	$Q^4$	Состав аниона	$Q^1$	$Q^2$	$Q^3$	$Q^4$
$Si_2O_7^{6-}$	2	—	—	—	$Si_3O_9^{6-}$	—	3	—	—
$Si_4O_{13}^{10-}$	2	2	—	—	$Si_4O_{12}^{8-}$	—	4	—	—
	3	—	1	—		1	2	1	—
$Si_5O_{16}^{12-}$	2	3	—	—	$Si_5O_{15}^{10-}$	—	5	—	—
	3	1	1	—		2	1	2	—
$Si_6O_{19}^{14-}$	2	4	—	—		1	3	1	—
	3	2	1	—		2	2	—	1
$Si_7O_{22}^{16-}$	3	3	1	—	$Si_6O_{18}^{12-}$	—	6	—	—
	4	1	2	—		2	2	2	—
	4	2	—	1		1	4	1	—
	5	—	1	1		2	3	—	1
$Si_{10}O_{31}^{22-}$	5	2	3	—	$Si_8O_{24}^{16-}$	2	4	2	—
	3	6	1	—		3	2	3	—
$Si_{12}O_{37}^{26-}$	4	6	2	—		1	6	1	—
	5	5	1	1		4	1	2	1

Примечание. Показаны только доминирующие низкомолекулярные формы. При формировании высокомолекулярных комплексов возможно образование множества изомеров, которые в результатах расчетов будут представлены одним химическим составом, отвечающим общей формуле анионов  $(Si_iO_{3i+1-j})^{2(i+1-j)-}$

$Q^1$  равна 1/3. В случае выпадения  $Q^2$  эта вероятность равна 1/5, поскольку две ненасыщенные связи этого структона имеют четыре возможности образовать мостиковую связь с двумя ненасыщенными связями тримера. В случае выпадения частиц  $Q^3$  и  $Q^4$  эти вероятности равны 1/7 и 1/9 соответственно. Таким образом, вероятность замыкания ненасыщенных связей тримера с образованием иона  $Si_3O_9^{6-}$  составляет

$$P_{Si_3O_9^{6-}} = \frac{P_2^3}{(1-P_0)^3} \left( \frac{1}{3}P_1 + \frac{1}{5}P_2 + \frac{1}{7}P_3 + \frac{1}{9}P_4 \right). \quad (3)$$

В общем случае, если ненасыщенный полимер имеет  $m$  ненасыщенных связей, которые могут образовать между собой  $k$  разрешенных мостиковых связей, то вероятность образования циклической связи определяется в виде

$$P_c = \frac{\frac{k}{m+k}P_1 + \frac{k}{2m+k}P_2 + \frac{k}{3m+k}P_3 + \frac{k}{4m+k}P_4}{1-P_0} < \frac{k}{m+k}, \quad (4)$$

где  $P_c$  — вероятность циклизации.<sup>2</sup>

Таким образом, предложенная статистическая модель сводится к случайным соединениям мостиковыми связями всевозможных последовательностей  $Q^n$ -структонов

<sup>2</sup> Предложенная схема циклизации не является единственно возможной. В рамках предложенного подхода можно рассмотреть и другой механизм, согласно которому вероятность циклизации определяется отношением числа ненасыщенных пар связей внутри полимерной частицы к числу пар, образованных ненасыщенными связями данной полимерной частицы и ненасыщенными связями других частиц в системе. Этот механизм представляет вариант с наименьшей вероятностью циклизации в отличие от рассмотренного в основном тексте статьи.

с образованием линейных, разветвленных или циклических полимерных комплексов. Построение каждой последовательности проводится до полного насыщения мостиковых связей формирующейся полимерной структуры с учетом ограничения, заключающемся в соединении данной пары мономеров только одной мостиковой связью. Для полимерной последовательности, включающей ненасыщенные мономеры, вероятность замыкания дается формулой (4), а вероятность продолжения последовательности частицей  $Q^n$  (увеличения размера полимера) дается формулой

$$P_{Q^n} = \frac{nm}{nm+k} P_n, \quad (5)$$

где  $P_{Q^n}$  — вероятность продолжения полимерной последовательности мономером  $Q^n$ , а  $P_n$  отвечает мольной доле  $Q^n$ -структонов в исходной системе. В табл. 1 приводятся примеры состава некоторых низкомолекулярных форм (включая изомеры), которые могут быть получены путем описанного выше статистического моделирования.

**Компьютерная реализация модели.** Для проведения практических расчетов на основе представленной выше стохастической модели мы разработали ЭВМ программу STRUCTON, в которой используется метод Монте-Карло. Блок-схема программы представлена на рис. 1. Вычисления по этой программе осуществляются при помощи стандартного генератора (псевдо)случайных чисел, который поставляется с программным обеспечением языка высокого уровня «Borland Pascal» и равномерно покрывает отрезок числовой прямой от 0 до 1. С помощью такого генератора легко смоделировать дискретную случайную величину  $\xi$ , принимающую значения  $\xi_n$  ( $n = 0, 2, \dots, 4$ ) соответственно числу структонов  $Q^n$  с вероятностями  $P_0, P_1, \dots, P_4$ . Для этого полный интервал  $[0,1]$  разбивали на пять отрезков с длиной  $P_n$  каждый. С помощью генератора случайных чисел получали число между 0 и 1. В зависимости от того, в какой из отрезков  $n$  попадало полученное число, случайной величине присваивали значение  $\xi_n$ . Эта простая процедура явилась основой применения метода.

Начало расчетов по программе STRUCTON включает задание относительных пропорций  $Q^n$ -структонов в системе. Найденные вероятности  $P_n$  использовали для реализации случайной величины — выпадения  $Q^n$ -частицы (рис. 1). Если первым структоном оказывался мономер  $Q^0$ , то число  $\text{SiO}_4^{4-}$  ионов в моделируемом расплаве увеличивали на единицу. Если же выпадала ненасыщенная  $Q^n$ -частица, то в полимерной цепи подсчитывали количество ненасыщенных связей и «разыгрывали» случайную величину, принимающую одно из двух значений, отвечающих циклизации или присоединению нового  $Q^n$ -мономера. Соответствующие вероятности равны  $k / (nm + k)$  для образования цикла и  $nm / (nm + k)$  для увеличения размера полимерного комплекса (4), (5). На следующем этапе «разыгрывали», какие пары ненасыщенных связей замкнулись внутри полимера или к какой из ненасыщенных связей присоединилась новая  $Q^n$ -частица, исходя из принципа равной вероятности образования мостиковой связи любой из пар ненасыщенных связей  $Q^n$ -структонов. При насыщении всех связей в полимерной цепи, т. е. завершении формирования полианиона, его состав (2), размер и зарядность записывали в специальный файл. Соответственно количество полимерных частиц увеличивалось  $N_p = N_p + 1$ , а число потенциальных  $Q^n$ -структонов в исходном резервуаре сокращалось на единицу  $N = N - 1$ . Окончание расчетов отвечает текущему значению  $N = 0$ .

Рассмотренная выше последовательность вычислений (рис. 1) характеризует один модельный расчет (одну реализацию) при заданном распределении  $Q^n$ -структонов. Учитывая вероятностный характер модели, подобные вычисления необходимо проводить как минимум несколько десятков раз, оценивая воспроизводимость и статистические параметры расчетных распределений при одних и тех же входных параметрах. В приведенных ниже тестовых расчетах мы проводили по 50 таким реализациям для каждого распределения  $Q^n$ -структонов. Учитывая, что в каждой реализации

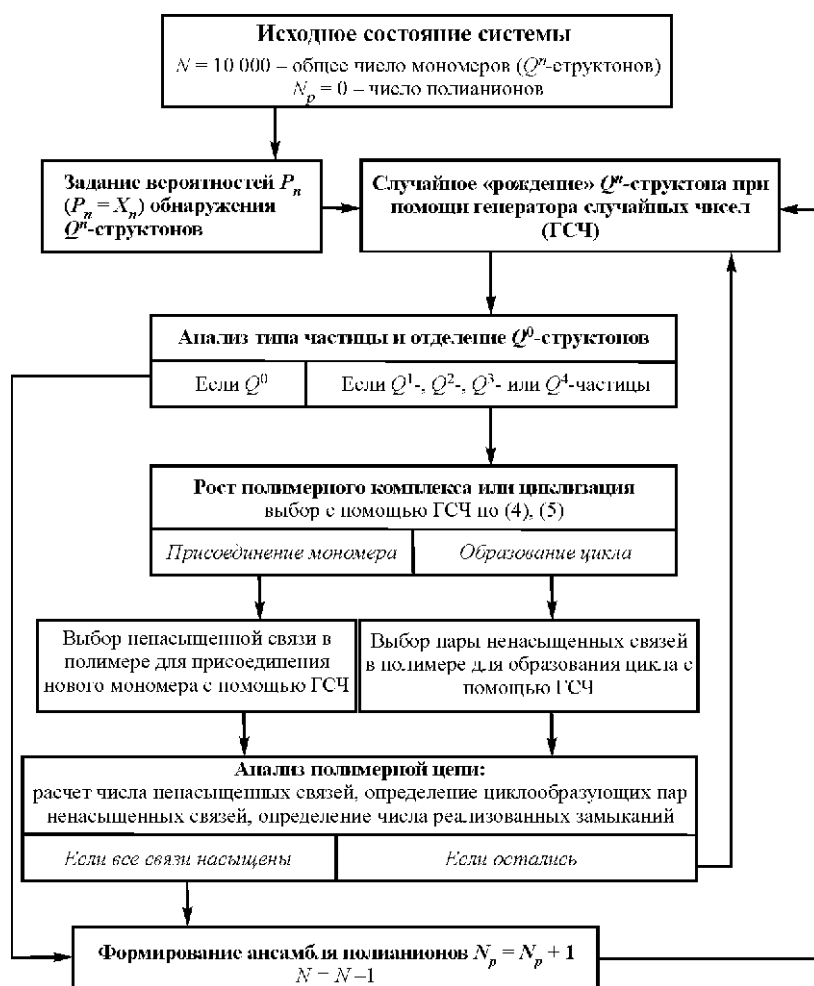


Рис. 1. Принципиальная блок-схема программы STRUCTON (версия 1.1, 2006), разработанной для моделирования молекулярно-массовых распределений полианионов в силикатном расплаве на основе заданного распределения  $Q^n$ -частиц.

используется  $N = 10\,000$  исходных  $Q^n$ -мономеров, конечный итог моделирования ММР можно рассматривать как результат вычислений для  $500\,000$   $Q^n$ -структонов. Соответствующее «обновление» генератора случайных чисел проводили с помощью процедуры «randomize» после каждых  $10\,000$  использований.

**Результаты моделирования.** Для тестовых вычислений было выбрано три варианта распределений  $Q^n$ -частиц, отвечающие условию  $2Q^1 + Q^2 > Q^3 + 2Q_4$  (табл. 2). Это условие гарантирует, что количество немостиковых связей кислорода превышает число соединений  $\text{Si}-\text{O}^0-\text{Si}$  и система не достигла точки гелеобразования, где начинается неограниченный рост полимерных последовательностей (см. ниже). Таким образом, в процессе  $3 \times 50 = 150$  реализаций удалось моделировать широкий диапазон состояний — от доминирования мономеров  $\text{SiO}_4^{4-}$  с небольшим количеством ионов  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$  (вариант I) до сильно полимеризованной матрицы, где присутствует более сотни видов кремнекислородных частиц (вариант III). Представление о разнообразии и воспроизводимости модельных ансамблей, а также относительной концентрации полианионов дает табл. 3, которая построена по результатам расчетов для

Таблица 2

**Варианты относительных пропорций (распределения)  
Q<sup>n</sup>-структонов, использованные при тестовых вычислениях**

Тип структурона	Вариант I	Вариант II	Вариант III
Q <sup>0</sup>	0.40	0.15	0.05
Q <sup>1</sup>	0.30	0.45	0.30
Q <sup>2</sup>	0.20	0.25	0.35
Q <sup>3</sup>	0.10	0.10	0.25
Q <sup>4</sup>		0.05	0.05

Характеристики модельных анионных ансамблей

Разновидности полимеров	46 ± 3	74 ± 4	141 ± 10
Среднее число частиц	5320 ± 34	3210 ± 41	1166 ± 59
Средний размер аниона	1.87 ± 0.01	3.12 ± 0.04	8.60 ± 0.44

Примечание. Оценки средних значений получены по результатам 50 реализаций, каждая из которых включает 10<sup>3</sup> структуронов. Стандартные отклонения отвечают ±1σ

Таблица 3

**Модельные доли анионных комплексов и дисперсии их рассчитанные по результатам  
50 расчетов для первого распределения Q<sup>n</sup>-структонов (вариант I, табл. 2)**

Размер аниона <i>i</i>	Число замыканий (циклизации) внутримолекулярных связей, <i>j</i>			
	<i>j</i> = 0 (цепи)	<i>j</i> = 1	<i>j</i> = 2	<i>j</i> = 3
1	0.751894 (0.62)			
2	0.063264 (5.8)			
3	0.041642 (6.0)	0.004861 (20.2)		
4	0.030698 (8.9)	0.009247 (12.2)	0.000951 (53.4)	0.000034 (265.3)
5	0.021107 (10.7)	0.008027 (15.6)	0.001015 (42.6)	0.000026 (319.5)
6	0.014006 (12.3)	0.006685 (16.1)	0.000778 (53.9)	0.000045 (196.3)
7	0.009017 (14.1)	0.004685 (21.0)	0.000688 (55.3)	0.000030 (229.1)
8	0.005655 (18.9)	0.003583 (21.3)	0.000706 (48.6)	0.000045 (177.9)
9	0.003512 (21.2)	0.002485 (26.7)	0.000575 (55.9)	0.000053 (202.5)
10	0.002440 (27.1)	0.001781 (30.1)	0.000481 (61.7)	0.000038 (244.9)
11	0.001519 (34.8)	0.001248 (38.0)	0.000425 (58.5)	0.000049 (200.7)
12	0.001046 (46.5)	0.000839 (45.1)	0.000278 (87.7)	0.000045 (177.9)
13	0.000669 (55.1)	0.000526 (58.9)	0.000248 (81.0)	0.000053 (160.3)
14	0.000380 (71.1)	0.000376 (67.9)	0.000139 (96.6)	0.000049 (168.7)
15	0.000214 (89.3)	0.000263 (80.7)	0.000109 (129.4)	0.000026 (286.0)
16	0.000135 (118.1)	0.000150 (93.6)	0.000075 (150.0)	0.000026 (286.1)
17	0.000098 (134.7)	0.000139 (145.3)	0.000113 (129.1)	0.000015 (339.1)
18	0.000087 (152.0)	0.000049 (185.1)	0.000023 (317.8)	
19	0.000049 (168.7)	0.000068 (173.5)		
20	0.000038 (200.0)	0.000026 (247.8)	0.000030 (229.1)	
21	0.000019 (300.0)	0.000019 (300.0)	0.000038 (244.8)	
22		0.000015 (339.1)	0.000026 (319.5)	

Примечание. Дипрессия указана в скобках и представляет стандартное отклонение (±1σ), выраженное в процентах от мольной концентрации. Приведено 73 комплекса появления которых в серии вычислений, включающих 50 реализаций (суммарное число Q<sup>n</sup>-структонов 0.5 · 10<sup>6</sup>) отмечалось не менее четырех раз. В каждой реализации в среднем наблюдалось 46 ± 3 разновидности анионов, а среднее число полимерных частиц составляет 5321 ± 34.



первого распределения  $Q^n$ -структонов (табл. 2). Эти вычисления моделируют умеренную степень полимеризации системы, в которой около 40 % модельных частиц представляют ион  $\text{SiO}_4^{4-}$  ( $i = 1, j = 0$ ), а остальные группируются в комплексы, формируя вместе с мономером  $\text{SiO}_4^{4-}$  в среднем  $5320 \pm 34$  частиц из каждых  $10^4$  исходных структур. Таким образом, средняя мольная доля ионов  $\text{SiO}_4^{4-}$  среди полианионов составляет  $\sim 0.75$  ( $\sim 0.40 \times 10\,000/5320$ ), а остальные цепочечные и «кольцевые» структуры демонстрируют последовательное понижение концентрации по мере увеличения размера полианионов  $i$  и числа циклизации  $j$  (табл. 3).

Мерой «устойчивости» модельных ансамблей может служить дисперсия модельной концентрации полимеров, выраженная как стандартное отклонение ( $1\sigma$ ), оцененное для каждого вида частиц по результатам 50 расчетов и нормированное на соответствующую мольную долю (в табл. 3 эти значения приведены в скобках). Для доминирующих низкомолекулярных форм ( $i \leq 8, j \leq 1$ ) стандартные отклонения расчетных величин составляют от 0.6 % (ион  $\text{SiO}_4^{4-}$ ) до 21.3 отн. % (кольцо  $\text{Si}_8\text{O}_{24}^{16-}$ ). При этом в среднем содержания цепочечных структур демонстрируют более высокую точность моделирования по сравнению с циклическими комплексами. Это отвечает общей тенденции статистических расчетов: чем выше средняя концентрация аниона, тем выше воспроизводимость этой концентрации по результатам моделирования. Высокомолекулярные комплексы, характеризующиеся содержанием  $\sim 10^{-4}$  от общего числа частиц, обычно демонстрируют стандартные отклонения в пределах 100—300 отн. %.

Подобные соотношения прослеживаются по результатам расчетов для второго варианта распределения  $Q^n$ -структонов (табл. 4). Здесь представлен более разнообразный анионный ансамбль, включающий мономер  $\text{SiO}_4^{4-}$  и 130 цепочечных и кольцевых структур, появление которых в данной серии вычислений отмечалось не менее четырех раз. Следует отметить, что представленные комплексы включают полное разнообразие полимеров, полученное по результатам моделирования для 500 тыс. частиц. Оно никогда не реализуется при практических расчетах одной полимеризационной последовательности для  $N = 10^4$ . Среднее число разновидностей полимеров, полученное по результатам 50 вычислений, составляет  $74 \pm 4$ . Более высокая степень полимеризации этой системы отвечает за снижение общего количества частиц от 5320 до 3210 и увеличение средней длины полимера от 1.87 до 3.12 (табл. 2—4). Другое важное наблюдение, которое следует из анализа табл. 3 и 4, касается конечности ансамбля полианионов. Это находит выражение в ограниченных длине цепей ( $i \leq 23$ ) и размере кольцевых комплексов, которые представляют усеченные последовательности полимеров, сокращающиеся по мере увеличения показателя циклизации  $j$ . Выше отмечалось, что главной причиной ограничения максимального размера цепочечных анионов является замыкание концевых атомов кислорода, тогда как фактор «сдерживания» циклизации (особенно для форм малого размера) обусловлен запретом на «стыковку» кремнекислородных тетраэдров по ребру и грани.

На рис. 2 показаны вариации содержания полимерных цепей ( $j = 0$ ) и комплексов разной степени циклизации ( $1 \leq j \leq 4$ ) в зависимости от размера  $i$ , построенные по данным табл. 4. Заслуживает внимания то, что для цепочечных структур наблюдается последовательное снижение концентрации высокомолекулярных анионов, тогда как в случае кольцевых комплексов отмечается наличие максимумов на кривых распределения. «Пиковые» распределения кольцевых комплексов при  $j = 4$  отражают статистический характер метода и указывают, что  $0.5 \times 10^6$  исходных структур недостаточно для стабильного воспроизведения мольных долей на уровне  $\leq 10^{-4}$ .

По мере приближения к точке гелеобразования силикатной жидкости быстро растет общая степень полимеризации системы, которую обычно выражают в виде отно-

Таблица 4

Мольные доли анионных комплексов, рассчитанные по результатам 50 расчетов для второго распределения  $Q^n$ -структонов (вариант II, табл. 2)

Размер аниона $i$	Число замыканий (циклизации) внутримолекулярных связей, $j$					
	$j = 0$ (цепи)	$j = 1$	$j = 2$	$j = 3$	$j = 4$	$j = 5$
1	0.465760					
2	0.160941					
3	0.088948	0.005250				
4	0.055388	0.008118	0.000417			
5	0.039258	0.010479	0.001156	0.000062		
6	0.026776	0.010370	0.001443	0.000193		
7	0.018875	0.009172	0.001727	0.000206	0.000025	
8	0.012355	0.007884	0.001995	0.000274	0.000031	
9	0.008190	0.006434	0.001632	0.000336	0.000044	
10	0.005774	0.004819	0.001692	0.000398	0.000056	
11	0.003927	0.004148	0.001673	0.000393	0.000100	
12	0.002607	0.003023	0.001252	0.000392	0.000050	
13	0.001719	0.002268	0.001165	0.000386	0.000081	
14	0.000964	0.001677	0.001091	0.000392	0.000087	
15	0.000853	0.001310	0.000861	0.000336	0.000068	0.000025
16	0.000612	0.000910	0.000710	0.000317	0.000069	
17	0.000318	0.000680	0.000654	0.000236	0.000094	
18	0.000380	0.000561	0.000556	0.000237	0.000031	
19	0.000174	0.000444	0.000386	0.000212	0.000087	0.000038
20	0.000075	0.000249	0.000324	0.000187	0.000099	
21	0.000050	0.000261	0.000268	0.000131	0.000050	0.000043
22	0.000062	0.000119	0.000132	0.000143	0.000075	
23	0.000063	0.000112	0.000118	0.000137	0.000031	0.000025
24		0.000094	0.000168	0.000100	0.000063	
25		0.000088	0.000081	0.000125	0.000050	
26		0.000050	0.000081	0.000063	0.000044	
27		0.000050	0.000044	0.000037		
28			0.000044	0.000062	0.000038	
29					0.000031	
30		0.000025	0.000025			
31				0.000025		

Примечание. Приведен 131 комплекс, появление которых в серии вычислений, включающих 50 реализаций (суммарное число  $Q^n$ -структонов —  $0.5 \times 10^6$ ) отмечалось не менее четырех раз. В каждой реализации в среднем наблюдалось  $74 \pm 4$  разновидности анионов, а среднее число полимерных частиц составляет  $(3210 \pm 41)$ .

шения числа мостиковых связей к общему числу кислородных связей в силикатной матрице:

$$\alpha = (Q^1 + 2Q^2 + 3Q^3 + 4Q^4) / 4. \quad (6)$$

Для третьего варианта расчетов эта величина составляет  $\alpha = 0.4875$  (табл. 2). Это означает, что почти половина кремнекислородных связей представлена мостиковыми соединениями Si—O—Si, которые допускают неограниченный рост полимерных комплексов и образование структур высокой размерности. В этом случае табличное и графическое представления полного распределения модельных анионов осложняются присутствием высокомолекулярных комплексов размером  $i \geq 50$  и неболь-

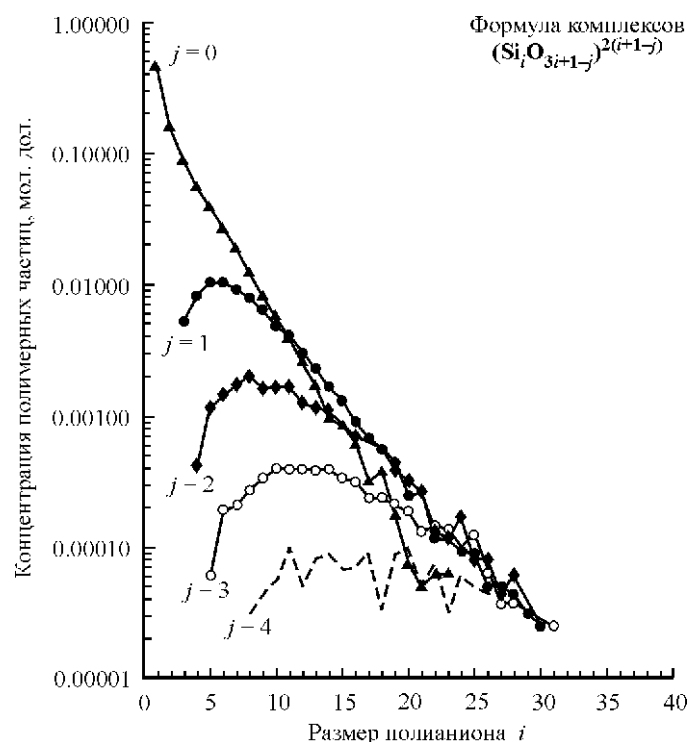


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение цепочных ( $j = 0$ ) и кольцевых ( $1 \leq j \leq 4$ ) комплексов, рассчитанное с использованием программы STRUCTON по результатам 50 расчетов для II варианта распределения  $Q^n$ -структонов (табл. 2).

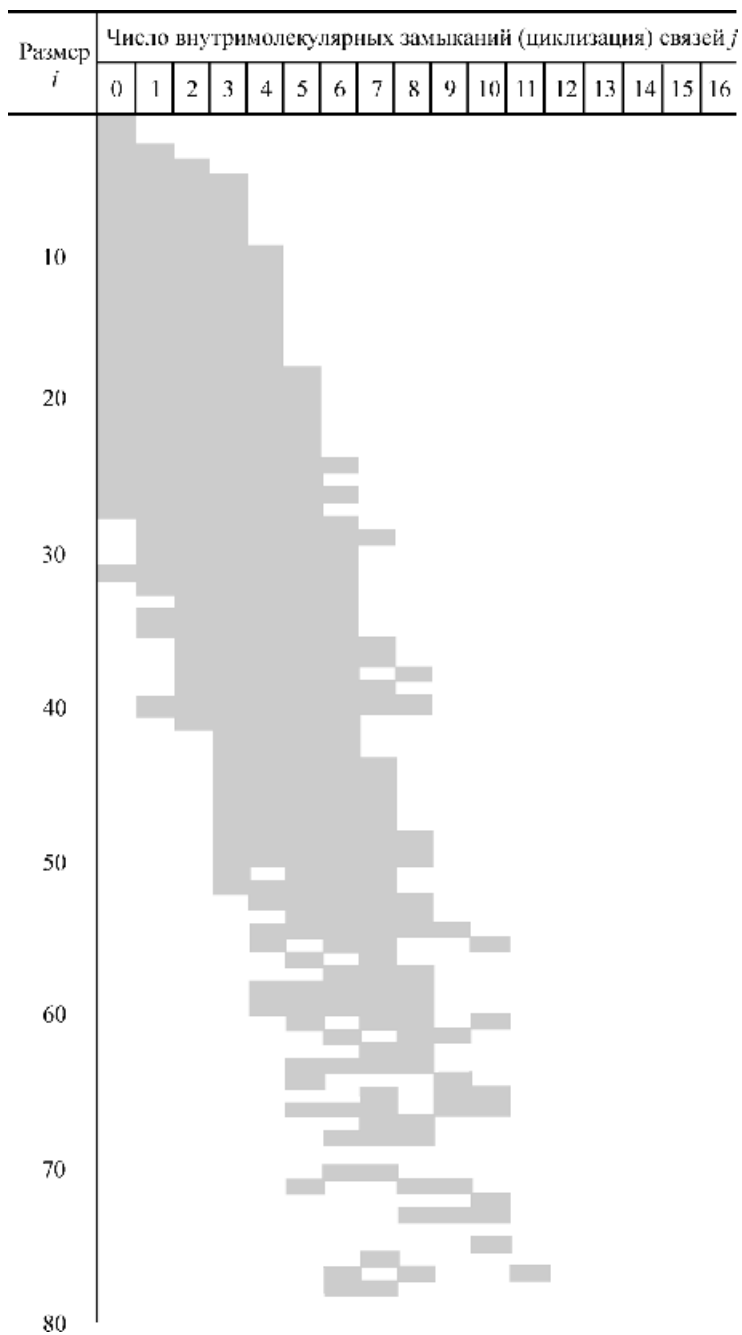
Полный ансамбль анионов включает в среднем  $3210 \pm 41$  полимеризованных частиц (из  $10^4$  исходных  $Q^n$ -структонов), представляющих более 130 различных комплексов размером  $1 \leq i \leq 31$ . Присутствие изомеров (табл. 1) учитывается в неявном виде как результат расчета средней концентрации полимеров определенного состава (2) независимо от их геометрии.

шого числа полимерных частиц, включающих до 1.5 тыс. атомов кремния. По этой причине в табл. 5 не приведены мольные доли отдельных анионов, а показано общее распределение для частиц размером  $i \leq 80$ . Этот модельный ансамбль следует дополнить высокомолекулярными структурами, например  $Si_{265}O_{762}^{464-}$ ,  $Si_{413}O_{1197}^{742-}$ ,  $Si_{1009}O_{2934}^{1832-}$  или  $Si_{1395}O_{4035}^{2490-}$ . Очевидно, что в этом случае можно обсуждать начальные стадии процесса неограниченного роста полимерных структур, т. е. начала гелеобразования.<sup>3</sup> Формальное представление и оценка средневзвешенных характеристик подобных модельных ансамблей возможны на основе подхода Есина [7, 8], который предложил использовать метод суммирования концентраций полианионов в последовательности, отвечающей одному и тому же показателю циклизации  $j$  (см. вертикальные графы табл. 3—5). Таким образом облегчается возможность сопоставления результатов расчетов при умеренной (рис. 2) и высокой степени полимеризации систем  $\alpha$  (6). В левой части табл. 6, показаны результаты такого обобщения для одного из расчетов по третьему варианту набора  $Q^n$ -структонов (из 50 реализаций выбрана реализация 5, где не произошло образования сильно полимеризованных комплексов). Правая часть табл. 6 демонстрирует результаты статистической обработки для всех 50-ти реализаций. Можно заметить, что использованный здесь метод сворачивания структурно-химической информации практически не сказывается на

<sup>3</sup> В нашей модели точка гелеобразования отвечает  $\alpha = 0.5$ , что согласуется с результатами [9, 18—20].

Таблица 5

Анионный ансамбль полимерных комплексов, полученный по результатам 50 расчетов для третьего распределения  $Q^n$ -структонов (вариант III, табл. 2)



Примечание. Приведен 131 комплекс, появление которых в серии вычислений, включающих 50 реализаций (суммарное число  $Q^n$ -структонов  $0.5 \cdot 10^6$ ) отмечалось не менее четырех раз. Кроме того в расчетах получено 14 частиц размером  $81 \leq i \leq 139$ , отвечающих значениям  $9 \leq j \leq 16$ .

Таблица 6

## Пример отдельного расчета и средние характеристики модельных ансамблей для варианта III (табл. 2)

Частицы	Число	Расчет 5 (из 50)				Средние параметры распределения анионов			
		х, мол. дол.	Средний заряд	Средний размер	Частицы	х, мол. дол.	( $\pm 1\sigma$ )	Средний размер	( $\pm 1\sigma$ )
SiO <sub>4</sub>	429	0.37599	-4.0	1.00	SiO <sub>4</sub>	0.4281	0.0187		
		Цепи							
Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	212	0.18580			Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.1750	0.0154		
Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	101	0.08852			Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	0.0696	0.0084		
Всего	461	0.40403	-9.7	3.87	Всего	0.3683	0.0185	3.78	0.17
		Кольца							
Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	2	0.00175			Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	0.0054	0.0020		
<i>j</i> = 1	110	0.09641	-22.2	11.12					
<i>j</i> = 2	59	0.05171	-32.1	17.05	Всего колец ( <i>j</i> = 1)	0.0845	0.0119	9.66	0.66
<i>j</i> = 3	21	0.01840	-47.8	25.91					
<i>j</i> = 4	11	0.00964	-53.3	29.64	Остальные кольца ( <i>j</i> ≥ 2)	0.1191	0.0123		
<i>j</i> = 5	11	0.00964	-61.6	34.82					
<i>j</i> = 6	6	0.00526	-98.0	54.00					
<i>j</i> = 7	6	0.0526	-101.7	56.83					
<i>j</i> = 8	4	0.00351	-108.0	61.00					
<i>j</i> = 9	1	0.00088	-116.0	66.00					
<i>j</i> = 10	5	0.00438	-152.0	85.00					
<i>j</i> = 11									
<i>j</i> = 12	1	0.00088	-278.0	150.00					
<i>j</i> = 13	2	0.00175	-151.0	87.50					
<i>j</i> = 14	3	0.00263	-200.0	113.33					
<i>j</i> = 15	1	0.00088	-236.0	132.00					
<i>j</i> = 16	1	0.00088	-206.0	118.00					
Всего	1141	1.00000	-18.0	8.76	Всего	1.00000		8.60	0.44

Примечание. Для отдельных расчетов в условиях заданного распределения  $Q^j$ -структур характерно появление единичных высокомолекулярных форм размером  $i \geq 1000$  и числом замыкания  $j \geq 100$ . Это указывает на приближение к точке гелеобразования, где начинается неограниченный рост полимерных комплексов.

точности воспроизведения доминирующих по концентрации форм — мономера  $\text{SiO}_4^{4-}$  и цепочечных полимеров.

**Заключение.** Предложена новая статистическая модель равновесной структуры полимерных анионных комплексов на основе заданного количества и известного распределения  $Q^n$ -структонов в силикатных расплавах. Основой модели является представление полианионов как последовательности  $Q^n$ -частиц — мономеров с различным числом мостиковых связей ( $1 \leq n \leq 4$ ). Ансамбль полианионов описывается в рамках модели в виде совокупности всевозможных линейных, разветвленных и циклических кремнекислородных полимерных структур. Предложены уравнения для расчета вероятности роста и внутримолекулярной циклизации полимеров в зависимости от содержания  $Q^n$ -структонов разного вида. При этом на последовательность взаимодействия  $Q^n$ -структонов накладывается ограничение на соединение данной пары мономеров только одной связью  $\text{Si—O—Si}$ , что эквивалентно запрету соединения кремнекислородных тетраэдров по ребру и грани.

На основе сформулированной статистической модели представлен алгоритм, позволяющий рассчитывать молекулярно-массовые распределения (ММР) для силикатных комплексов общей формулы  $(\text{Si}_i\text{O}_{3i+1-j})^{2(i+1-j)-}$ . При этом структура кремнекислородных комплексов моделируется как результат «насыщения ненасыщенных связей» в процессе последовательной сборки полимерной частицы из случайно выбранных  $Q^n$ -структонов. Полимерная частица, в которой все связи насыщены, считается сформированной и добавляется к модельному ансамблю полианионов. Структоны  $Q^0$  интерпретируются как ионы  $\text{SiO}_4^{4-}$  и рассматриваются в качестве самостоятельной разновидности частиц окончательного набора силикатных комплексов. Моделирование ММР по этому алгоритму предполагает использование генератора случайных чисел и представляет один из вариантов статистического метода Монте-Карло.

Алгоритм моделирования ММР реализован в виде ЭВМ программы STRUCTON (версия 1.1, 2006), предназначенной для расчета состава и пропорций полианионов при разной степени полимеризации системы до точки гелеобразования силикатной жидкости. Исполняемый код реализован на персональных компьютерах. В качестве входных параметров программа использует заданные распределения  $Q^n$ -структонов, найденные экспериментально (КР и ЯМР спектроскопия) или рассчитанные теоретически. Специальная опция программы STRUCTON позволяет также проводить расчеты ММР на основе принципа равной реакционной способности, используя в качестве входного параметра относительную долю немостиковых связей кислорода [34].

Проведены тестовые расчеты для трех исходных распределений  $Q^n$ -частиц, отвечающих разной степени полимеризации  $0.25 \leq \alpha \leq 0.49$  и присутствию  $10^4$  исходных структур. Результаты статистического моделирования равновесного распределения анионов демонстрируют присутствие ограниченного ансамбля полимерных комплексов, среднее число разновидностей которых в данном диапазоне возрастает от 46 до 141. Этот факт коррелирует с увеличением среднего размера анионов от 1.87 до 8.60 и сокращением общего числа полимерных частиц в модельной системе более чем в четыре раза (от 5320 до 1166).

Представленную статистическую модель и первые результаты реконструкции ММР можно рассматривать как шаг на пути построения более универсальной программы, позволяющей моделировать полимерные равновесия за пределами точки гелеобразования и в присутствии других комплексообразующих компонентов. Возможность совмещения данного алгоритма с формализмом теории [35] для систем  $\text{MeO—Me}_2\text{O—SiO}_2$  позволяет оценить мольную долю ионов  $\text{O}^{2-}$  в анионной матрице для силикатных расплавов с различным набором катионов-модификаторов [34].

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант 05-05-64906).

### Список литературы

1. Соловьев В. А., Живаева Е. В., Кислюк А. О моделях молекулярных ассоциатов в теориях термодинамических свойств стеклообразующих расплавов // Физ. и хим. стекла. 1998. Т. 24. № 3. С. 345—354.
2. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 508 с.
3. Bjorkman B. An assessment of the system Fe—O—SiO<sub>2</sub> using a structure based model for the liquid silicate // CALPHAD. 1985. V. 9. P. 271—282.
4. Шахматкин Б. А., Ведищева Н. М. Термодинамический подход к моделированию физических свойств оксидных стекол // Физ. и хим. стекла. 1998. Т. 24. № 3. С. 333—344.
5. Plotnikov E. N., Stolyarova V. L. Calculations of the thermodynamic properties of glasses and melts in the Na<sub>2</sub>O—SiO<sub>2</sub> and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> systems on the basis of the generalized lattice theory of associated solutions // Glass Phys. Chem. 2005. V. 31. P. 763—788.
6. Есин О. А. Сопоставление методов оценки степени полимеризации силикатных расплавов // Физическая химия металлургических расплавов. Тр. инст. металлургии. 1972. Вып. 27. Ч. IV. С. 27—44.
7. Есин О. А. О комплексных анионах в расплавленных шлаках // Строение и свойства металлургических расплавов. Тр. инст. металлургии. 1974. Вып. 28. С. 76—90.
8. Есин О. А. Полимерная модель расплавленных силикатов // Растворы. Расплавы (Итоги науки и техники). М.: ВИНТИ, 1975. Т. 2. С. 76—107.
9. Masson C. R. Anionic composition of glass-forming melts // J. Non-Cryst. Solids. 1977. V. 25. P. 3—41.
10. Коржинский Д. С. Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий // ДАН СССР. 1959. Т. 128. № 2. С. 383—386.
11. Fraser D. G. Thermodynamic properties of silicate melts // Thermodynamics in Geology. D. Holland. Reidel Publ. Company. 1977. P. 301—325.
12. Шульц М. М. Кислотно-основная концепция в применении к оксидным расплавам и стеклам и учение Д.И.Менделеева о стеклообразном состоянии // Физ. и хим. стекла. 1984. Т. 10. № 2. С. 129—138.
13. Энциклопедия полимеров / Под ред. В. А. Кабанова. М.: Советская энциклопедия, 1974. Т. 2. С. 286—300.
14. Анфилогов В. Н., Быков В. Н., Осипов А. А. Силикатные расплавы. М.: Наука, 2005. 357 с.
15. Moretti R. Polymerization, basicity, oxidation state and their role in ionic modeling of silicate melts // Ann. Geophys. 2005. V. 48. N 4/5. P. 583—608.
16. Lacy E. D. A statistical model of polymerisation/depolymerisation relationships in silicate melts and glasses // Phys. Chem. Glasses. 1965. V. 6. P. 171—180.
17. Falk M., Thomas R. E. Molecular size distribution in random polyfunctional condensation with or without ring formation: computer simulation // Can. J. Chem. 1974. V. 52. P. 3285—3295.
18. Masson C. R. Ionic equilibria in liquid silicates // J. Amer. Ceram. Soc. 1968. V. 51. P. 134—143.
19. Masson C. R., Smith I. B., Whiteway S. G. Activities and ionic distributions in liquid silicates: application of polymer theory // Can. J. Chem. 1970. V. 48. P. 1456—1464.
20. Whiteway S. C., Smith I. B., Masson C. R. Theory of molecular size distribution in multichain polymers // Can. J. Chem. 1970. V. 48. P. 33—45.
21. Анфилогов В. Н. Равновесная поликонденсация и строение силикатных расплавов // Геохимия. 1973. № 12. С. 1793—1780.
22. Pretmar V. B. Beitrag zur Ionentheorie der Silikatmelzen // Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem. 1968. Bd 72. 773—778.
23. Baes C. F., Jr. A polymer model for BeF<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> melts // J. Solid State Chem. 1970. V. 1. P. 159—170.
24. Кормак А.Н., Юань Х, Парк Б. Моделирование силикатных стекол и расплавов методом молекулярной динамики // Физ. и хим. стекла. 2001. Т. 21. № 1. С. 40—53.
25. Olivier L., Yuan X., Cormack A.N., Jäger C. Combined <sup>29</sup>Si double quantum NMR and MD simulation studies of network connectivities of binary Na<sub>2</sub>O—SiO<sub>2</sub> glasses: new prospects and problems // J. Non-Cryst. Solids 2001. V.293. P. 53—56.
26. Большой энциклопедический словарь «Химия» / Под. ред. И. Л. Кнунянц. М.: Научное изд. «Большая Российская энциклопедия», 1998.
27. Huggins M. L. The structure of amorphous materials // J. Phys. Chem. 1954. V. 58. P. 1141—1146.
28. Hess P. C. Structure of silicate melts // Can. Mineral. 1977. V. 15. P. 162—178.
29. Maekawa H., Maekawa T., Kawamura K., Yokokawa T. The structural groups of alkali silicate glasses determined from <sup>29</sup>Si MAS-NMR // J. Non-Cryst. Solids. 1991. V. 127. P. 53—64.
30. Mysen B. O. Experimental, in situ, high-temperature studies of properties and structure of silicate melts relevant to magmatic processes // Eur. J. Mineral. 1995. V. 7. P. 745—766.
31. Mysen B. O. Structure and properties of magmatic liquids: from haplobasalt to haploandesite // Geochim. Cosmochim. Acta. 1999. V. 63. P. 95—112.
32. Быков В. Н., Анфилогов В. Н., Осипов А.А. Спектроскопия и структура силикатных расплавов и стекол. Миасс: ИМ УРО РАН, 2001. 180 с.
33. Fraser D. G. Acid-base properties and structures: towards a structural model for predicting the thermodynamic properties of silicate melts // Ann. Geophys. 2005. V. 48. N 4/5. P. 549—559.
34. Арскин А. А., Поляков В. Б. Моделирование молекулярно-массовых распределений и оценка концентрации иона O<sup>2-</sup> в полимеризованных силикатных расплавах // Геохимия. 2007 (в печати).
35. Toop G. W., Samis C. S. Activities of ions in silicate melts // Trans. Met. Soc. AIME. 1962. V. 224. P. 878—887.