

УДК 548.0+548.3+535.34

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ MgO–CaO С УЧЕТОМ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА

© 2002 г. Член-корреспондент РАН В. С. Урусов, Т. Г. Петрова, Н. Н. Еремин

Поступило 07.06.2002 г.

В течение длительного времени и во многих исследованиях для расчетов энергий смешения и границ устойчивости протяженных по составу (непрерывных) твердых растворов использовалась феноменологическая теория [1–3]. Согласно ей энтальпия смешения $\Delta H_{\text{см}}$ твердых растворов, в частности, MO–M'O со структурой типа NaCl может быть найдена по формуле:

$$\Delta H_{\text{см}} = \frac{9}{4}x_1x_2VK\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2 = \frac{1}{4}x_1x_2VK\left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2, \quad (1)$$

где x_1 и x_2 – мольные доли компонентов, V и K – мольный объем и модуль сжатия, ΔR и ΔV – разность межатомных расстояний и мольных объемов в кристаллах чистых компонентов ($\Delta R = R_2 - R_1$; $\Delta V = V_2 - V_1$), R – среднее межатомное расстояние, аддитивно зависящее от состава по правилу Вегарда:

$$R = x_1R_1 + x_2R_2, \quad (2)$$

а V – средний мольный объем, подчиняющийся правилу Ретгерса:

$$V = x_1V_1 + x_2V_2. \quad (3)$$

Произведение VK – величина приблизительно постоянная и равная для оксидов типа MO ~ 2000 кДж/моль [2, 3].

В последние годы появилась возможность более точного предсказания свойств смешения твердых растворов путем компьютерного моделирования с использованием полуэмпирических потенциалов межатомного взаимодействия. Первые вычисления такого рода были сделаны недавно [4, 5] для твердых растворов в системах MnO–NiO, MgO–MnO, CaO–MnO [4] и CaO–MgO [5]. Кроме того, недавно стали доступны первые расчеты структуры и свойств оксидных твердых растворов методами квантовой механики (*ab initio*) [4, 6]. Как было подчеркнуто первым автором

настоящей работы [7], основным недостатком таких вычислений является выбор слишком маленькой ячейки (сверхъячейки), содержащей от 4 до 16 атомов (максимум 32 атома). Это не позволяет в принципе правильно передать локальную структуру твердого раствора, поскольку с помощью таких ячеек возможность описать различные атомные конфигурации раствора весьма ограничена, и в большинстве случаев воспроизводятся лишь тем или иным способом упорядоченные структуры (фактически некоторые гипотетические стехиометрические фазы).

Поэтому основными задачами моделирования, намеченными в [7], являются, во-первых, переход к более крупной сверхъячейке, во-вторых, определение степени порядка для каждой отдельной атомной конфигурации, энергия которой минимизируется в компьютерном эксперименте.

С целью разработки такой методологии мы избрали метод полуэмпирических парных потенциалов, который позволяет проводить вычисления с достаточно крупными сверхъячейками, а в качестве модельной системы – бинарный твердый раствор MgO–CaO, который неоднократно изучался другими методами, теоретически и экспериментально.

Короткодействующие вклады в парные потенциалы взаимодействия были выбраны в форме алгебраической суммы потенциалов Букингема

$$V_{ij}(R_{ij}) = \lambda_{ij} \exp\left(-\frac{R_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{R_{ij}^6} \quad (4)$$

и Морзе

$$V_M = D_{ij} \{1 - \exp[-\beta_{ij}(R_{ij}^0 - R_{ij})]\}^2 - D_{ij}, \quad (5)$$

где λ_{ij} , D_{ij} – подгоночные параметры, причем D_{ij} можно определить как энергию разрыва одинарной ковалентной связи. Величина R_{ij}^0 обычно выбирается как среднее межатомное расстояние (или как сумма атомных радиусов) соответствующей атомной пары. Параметр мягкости потенциала Морзе β_{ij} и параметр жесткости потенциала

Таблица 1. Параметры потенциалов межатомного взаимодействия в MgO и CaO

Потенциал	Заряд иона, e	λ , эВ	ρ , Å	C , эВ · Å ⁶
		D , эВ	β , Å ⁻¹	R_0 , Å
$V_B(\text{Mg-O})$	±2.0	1428.5	0.2945	0.000
$V_B(\text{Ca-O})$		1090.40	0.3437	0.000
$V_B(\text{Mg-O})$	±1.7	1044.89	0.2945	0.0
$V_M(\text{Mg-O})$		0.0007	4.15	2.2
$V_B(\text{Ca-O})$		714.49	0.3437	0.0
$V_M(\text{Ca-O})$		0.07	2.27	2.5
$V_B(\text{Mg-O})$	±1.4	763.36	0.2945	0.000
$V_M(\text{Mg-O})$		0.264	1.698	2.2
$V_B(\text{Ca-O})$		602.41	0.3437	0.000
$V_M(\text{Ca-O})$		0.403	1.455	2.5

Таблица 2. Параметры ячейки и модули сжатия чистых MgO и CaO

Заряд иона, e	MgO				CaO			
	a , Å		K , ГПа		a , Å		K , ГПа	
	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.
±2.0	4.204	4.198	165	180	4.810	4.807	116	136
±1.7	–	4.199	–	175	–	4.809	–	120
±1.4	–	4.200	–	163	–	4.791	–	113

Букингема ρ_{ij} часто известны из эмпирических корреляций [8], но также могут быть уточнены в процессе подгонки. Член $\frac{C_{ij}}{R_{ij}^6}$ уравнения (4) опи-

сывает дисперсионное взаимодействие. Энергия сцепления выражается как сумма парных потенциалов, включающих также кулоновское взаимодействие всех пар ионов. Потенциал Морзе (5) вносился с определенным весом, зависящим от доли ковалентности связи и изменяющимся от 0 для чисто ионного приближения до 1 для чисто ковалентного [8].

Поиск минимума энергии осуществлялся варьированием атомных координат и параметров элементарной ячейки с помощью программного комплекса GULP [9], позволяющего вычислять как параметры структуры, так и оптимальные значения межатомных потенциалов. Параметры потенциалов Букингема (4) и Морзе (5) были получены подгонкой к структурам и упругим свойствам чистых CaO и MgO (табл. 1, 2) при эффективных зарядах катионов и анионов равных $zf = \pm 1.4, \pm 1.7, \pm 2.0e$, что соответствует степеням ионности связи $f = 0.7, 0.85$ и 1.0 . Из табл. 2 видно, что наилучшее согласие с опытом достига-

ется при выборе $zf = \pm 1.7e$, что согласуется с многочисленными свидетельствами о высокой степени ионности связи в изучаемых оксидах ($f = 0.85$ в нашем случае).

Для расчетов структур и энергии твердых растворов была выбрана сверхячейка $4 \times 4 \times 4$ с учетверенными параметрами структуры типа NaCl, состоящая из 512 атомов. Такой выбор обусловлен тем, что в ячейках меньших размеров невозможно приблизиться к статистическому распределению замещающих друг друга атомов, которые характеризуют идеальный или регулярный твердый раствор. Симметричные ограничения были сняты, так как при образовании твердого раствора происходят атомные смещения и, как следствие, искажение параметров ячейки.

Энтальпия смешения

$$\Delta H_{\text{см}} = U_{\text{тв.р-р}}(x) - xU_1 - (1-x)U_2, \quad (6)$$

где x – мольная доля чистого компонента CaO, U_1 и U_2 – структурные энергии чистых CaO и MgO соответственно. Значения энтальпии смешения получены для трех составов $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ с $x = 0.25, 0.50, 0.75$.

В твердых растворах $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{O}$ со структурой типа NaCl возможны различные способы размещения ближайших друг к другу атомов А и В, т.е. размещающихся во второй координационной сфере (кубоктаэдр, к.ч. = 12) относительно данного. Состав и симметрия всех возможных конфигураций, число которых составляет около 2000, даны в работах [3, 10]. Характер взаимного размещения атомов в пределах этой сферы можно охарактеризовать параметром ближнего порядка σ Брэгга–Вильямса [11], равным 1 для вполне упорядоченного состояния и 0 для полностью разупорядоченного состояния:

$$\sigma = \frac{\bar{q} - q_{\min}}{q_{\max} - q_{\min}}, \quad (7)$$

где \bar{q} – параметр, равный отношению числа разнородных пар А–В к общему числу пар катионов во второй координационной сфере и усредненный для всех 256 катионов структуры, q_{\min} соответствует неупорядоченному твердому раствору с минимальным количеством разнородных пар, и его значение пропорционально удвоенному произведению концентраций чистых компонентов $2x(1-x)$, а q_{\max} – максимально упорядоченному твердому раствору, образующему некоторые сверхструктуры при отношении $\frac{x}{1-x} = 1.0, 0.25, 0.75$ (1 : 1, 1 : 3, 3 : 1).

При составе $\text{A}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}$ (1 : 1) упорядоченные структуры образуются при послойном чередовании атомов А и В типа ...АВАВ... по одному из направлений осей симметрии. При расположении

слоев вдоль четверной или тройной оси симметрии получают структуры типа CuAu, CuPt или LiFeO₂, где упорядочение сопровождается небольшим тетрагональным (CuAu, LiFeO₂) или ромбоэдрическим (CuPt, LiFeO₂) искажениями исходной структуры. В этом случае параметры q_{\min} и q_{\max} можно определить следующим образом:

$$q_{\min} = 2 \times 0.5 \times 0.5 = 0.5, q_{\max} = \frac{8}{12} = 0.6667 \text{ (в окружении каждого катиона в структуре CuAu 8 из 12 катионов являются атомами другого сорта).}$$

При составах A_{0.25}B_{0.75}O и A_{0.75}B_{0.25}O упорядоченная структура образуется при размещении атомов B в вершинах, а атомов A в центрах граней кубических ячеек и наоборот. Этот тип структурного упорядочения наблюдается в большом числе сплавов состава A₃B. Тогда $q_{\min} = 2 \times 0.25 \times 0.75 = 0.375$, а $\bar{q}_{\max} = 0.5$ (среднее значение, так как три четверти катионов структуры имеют 4 катиона другого сорта в своем ближайшем окружении и одна четверть катионов – 12).

Теперь можно рассчитать σ для любой конкретной конфигурации состава и построить графики зависимости энергии образования твердого раствора от степени ближнего порядка. На рис. 1 приведены такие зависимости для оптимального выбора $f = 0.85$ и $x = 0.25, 0.50$ и 0.75 . Видно, что, несмотря на относительно большие размеры сверхъячейки и большое число атомов, этого оказывается недостаточно для того, чтобы генерировать полностью разупорядоченные структуры. Поэтому для нахождения $\Delta H_{\text{см}}$ неупорядоченного раствора приходится применить линейную экстраполяцию методом МНК значений энтальпии смешения к $\sigma = 0$. Используя найденные таким образом $\Delta H_{\text{см}(\sigma=0)}$, можно построить зависимости энергии образования неупорядоченного твердого раствора от состава. Рисунок 2 позволяет сравнить полученные нами значения $\Delta H_{\text{см}(x)}$ с результатами расчетов [4, 6] и кривой $\Delta H_{\text{см}}$, рассчитанной по уравнению (1) с $VK_{\text{ср}} = 1900(20)$ кДж/моль.

В настоящей работе поставлена задача: с помощью компьютерного моделирования найти такие свойства неидеального твердого раствора, как отклонения объема от правила Ретгерса (3) и модуля сжатия K от аддитивности. Графики этих зависимостей $\Delta V_{\text{см}}(x)$ и $\Delta K(x)$ приведены на рис. 3 и 4. Можно видеть, что $\Delta V_{\text{см}}(x)$ обнаруживает отчетливое положительное, а $\Delta K(x)$ – отрицательное отклонение от аддитивности.

Если параметры ячейки или межатомные расстояния подчиняются правилу Вегарда (2), то

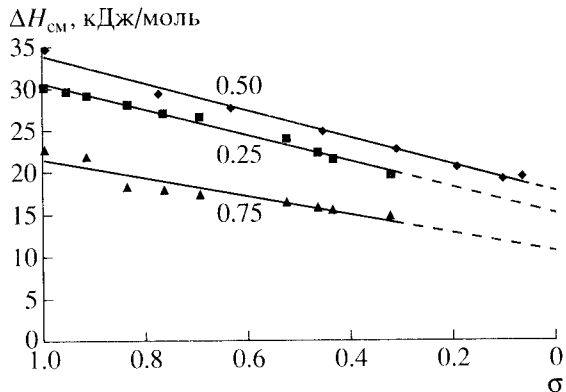


Рис. 1. Зависимость энтальпии образования твердых растворов состава 0.25, 0.50 и 0.75 мольных долей CaO от степени ближнего порядка σ .

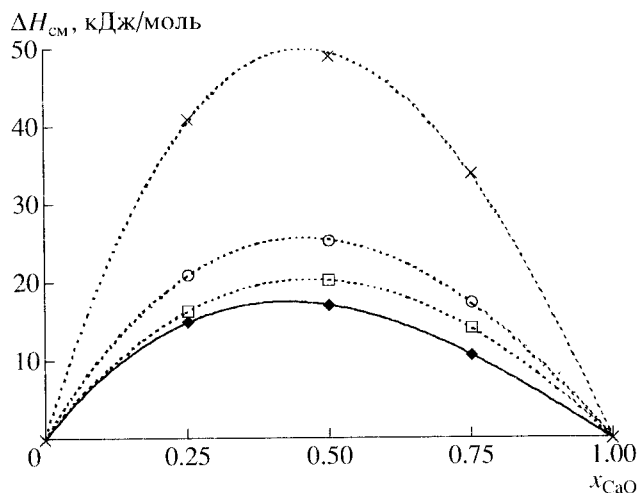


Рис. 2. Рассчитанные значения энтальпии смешения для неупорядоченного твердого раствора MgO–CaO (♦) и результаты расчета по уравнению (1) феноменологической модели (□), моделирования методами ab initio (○) [6] и (×) [5].

$\Delta V_{\text{см}}(x)$ неизбежно испытывает отрицательное отклонение от аддитивности:

$$\Delta V_{\text{см}} = -x_1 x_2 (\Delta a)^2 (a + a_1 + a_2), \quad (8)$$

где параметр элементарной ячейки $a = x_1 a_1 + x_2 a_2$, а $\Delta a = a_2 - a_1$.

Однако для твердых растворов типа NaCl характерно положительное отклонение параметров ячейки от правила Вегарда, которое можно выразить в виде [2, 3]

$$\Delta a = 3x_1 x_2 \frac{(\Delta a)^2}{a}. \quad (9)$$

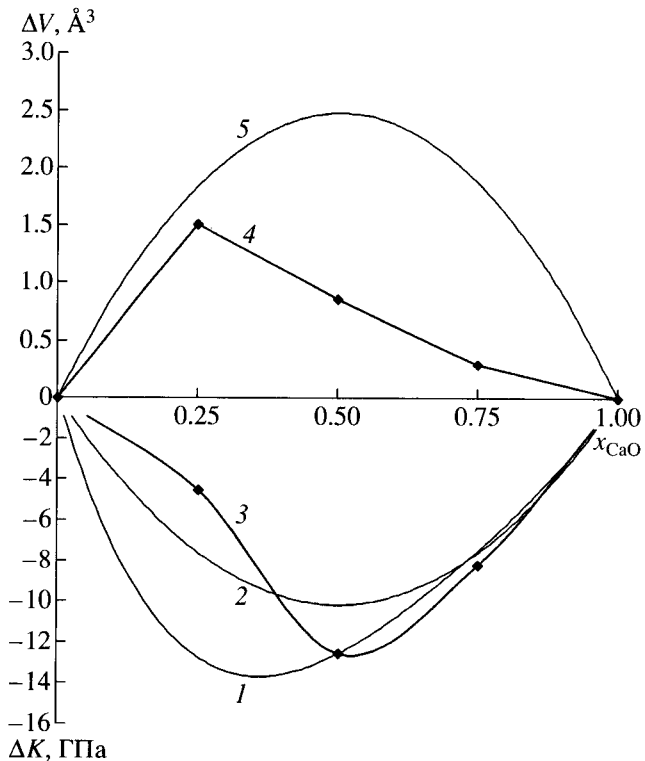


Рис. 3. Отклонение модуля сжатия K от аддитивности (1 – уравнение (11), 2 – уравнение (12), 3 – настоящая работа) и отклонение объема элементарной ячейки V от аддитивности (4 – настоящая работа, 5 – при отклонении от правила Вегарда (9), (10)).

правила Вегарда от аддитивности (уравнения (9), (10)) удовлетворительно согласуется с результатами компьютерного моделирования, особенно если учесть, что (10) дает верхнюю оценку значения $\Delta V_{\text{см}}$.

Отклонение модуля сжатия K от аддитивности может быть рассчитано по феноменологическим уравнениям, приведенным в [12]:

$$\Delta K_x = \frac{(K_1 - K_2)E}{1 + Ex_1} x_1(1 - x_1), \quad (11)$$

$$\Delta K_x = x_1 x_2 D,$$

где K_1 и K_2 – модули сжатия чистых компонентов, V_1 и V_2 – мольные объемы чистых компонентов,

$$E = \frac{V_1 K_2}{V_2 K_1} - 1, \quad (12)$$

$$D = \frac{(K_1 - K_2)[(K_1 V_1)^2 - (K_2 V_2)^2]}{2K_1 K_2 V_1 V_2}.$$

Рассчитанные по уравнениям (11) и (12) кривые приведены на рис. 3. Можно видеть, что отрицательное отклонение $\Delta K(x)$ от аддитивности предсказывается с помощью компьютерного моделирования в общем согласии с другими моделями.

В результате экспериментов и расчетов для различных структурных конфигураций и составов твердых растворов могут быть найдены сведения об их локальной структуре [13]. На рис. 4 показана рассчитанная нами гистограмма смещений атомов кислорода из их регулярных позиций для состава $x = 0.5$ и степени порядка $\sigma = 0.07$. Эти результаты могут быть сопоставлены с геометрической моделью смещений общего атома из его стандартного положения в растворах типа NaCl [2, 3]. Вероятности различных смещений,

равных 0 , $\frac{\Delta R}{2}$, $\frac{\sqrt{2}\Delta R}{2}$ и $\frac{\sqrt{3}\Delta R}{2}$, приведены для сравнения на рис. 4. Можно видеть, что существует достаточно хорошее согласование обеих моделей, хотя компьютерное моделирование дает гораздо более детальную картину распределения атомных смещений.

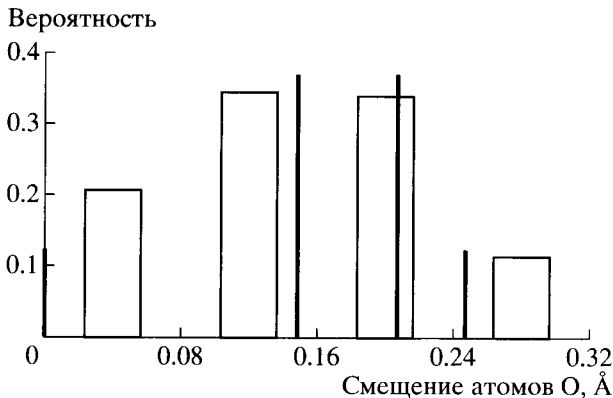


Рис. 4. Гистограмма смещений атомов О из регулярных позиций. Вертикальными линиями для сравнения показаны предсказания феноменологической модели [2, 3].

В этом случае расчеты показывают, что $\Delta V_{\text{см}}(x)$ дает суммарное положительное отклонение от аддитивности, с хорошей точностью равное

$$\Delta V_{\text{см}} \approx 6x_1 x_2 (\Delta a)^2 (x_1 a_2 + x_2 a_1). \quad (10)$$

При сравнении всех трех моделей (рис. 3) видно, что модель с учетом положительного отклонения

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. М.: Наука, 1977. 235 с.
2. Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В. Геохимия твердого тела. М.: ГЕОС, 1997. 500 с.
3. Urusov V.S. In: Solid solution in oxides and silicates. EMU Notes. Budapest: Eötvös Univ. Press, 2001. V. 3. P. 121–153.
4. Königstein M., Kora F., Catlow C.R.A. // J. Solid State Chem. 1998. V. 37. P. 261–266.

5. *Tepesh P.D., Kohan A.F., Garbulsky G.D. et al.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1996. V. 79. P. 2033–2040.
6. *Lavrentiev M.Yu., Allan N.L., Barrera G.D., Purton J.A.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 3594–3599.
7. *Urusov V.S.* // J. Solid State Chem. 2001. V. 153. P. 357–364.
8. *Урусов В.С., Дубровинский Л.С.* ЭВМ-моделирование структур и свойств минералов. М.: Изд-во МГУ, 1989. 200 с.
9. *Gale J.D.* GULP-User Manual. L.: Royal Institution and Imperical College, 1997.
10. *Урусов В.С., Кантор И.Ю.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2002. Т. 66. № 6. С. 876–880.
11. *Bragg W.L., Williams R.J.* // Proc. Roy. Soc. 1934–1935. V. A145. P. 699–730; V. A151. P. 540–566; V. A152. P. 231–247.
12. *Fancher D.L., Barch G.R.* // J. Phys. Chem. Solids. 1971. V. 32. P. 1303–1313.
13. *Урусов В.С.* В кн.: Структурная кристаллография. М.: Наука, 1992. С. 59–80.