

УДК 548.0+548.3+550.4

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ CaO–SrO И SrO–BaO

© 2003 г. Академик В. С. Урусов, Т. Г. Петрова, Н. Н. Еремин

Поступило 13.03.2003 г.

Как отмечено в работе авторов [1], длительное время для расчетов термодинамических функций смешения и границ устойчивости протяженных по составу (непрерывных) твердых растворов использовалась феноменологическая теория [2–4]. 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,  $\Delta R$  и  $\Delta V$  – 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:

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

В последние годы для тех же целей все более интенсивно используются возможности компьютерного моделирования. Расчеты энергетических эффектов смешения высококонцентрированных твердых растворов проводятся как в полуклассическом приближении путем минимизации энергии, найденной с использованием полуэмпирических потенциалов межатомного взаимодействия, так и с помощью различных приближений методов “из первых принципов”, или *ab initio* (метод Хартри–Фока, теория функционала плотности). Первые вычисления “полуклассического”, или “атомистического”, типа вместе с расчетами “из первых принципов” были сделаны для промежуточных составов твердых растворов в системах MnO–NiO, MgO–MnO, CaO–MnO [5] и CaO–MgO

[6, 7]. Последняя система была предметом подробного анализа и в недавней работе авторов. В [6, 7] преодолен основной недостаток (см. также [8]) расчетов структуры и свойств оксидных твердых растворов методами квантовой механики и полуклассического метода межатомных потенциалов, а именно, ограничение слишком маленькой ячейкой (субъячейкой), содержащей от 4 до 16 атомов (максимум 32 атома). В работе [6] для симуляции случайного распределения атомов в структуре твердого раствора использован метод вариации кластеров (ВК). В [7] применялся метод Монте-Карло (МК) в варианте авторов (Exchange Bias Monte Carlo), который позволяет уменьшить число неудачных конфигураций в сверхъячейке ( $4 \times 4 \times 4$ ), содержащей 256 катионов. Тем не менее метод требует больших затрат времени на вычисление стабильной конфигурации после  $4 \cdot 10^7$  шагов изменения координат атомов и размеров ячейки.

В работе [1] была использована не только большая сверхъячейка ( $4 \times 4 \times 4$ ) с 256 катионами двух сортов M и M', но и оценены степени ближнего порядка для различных конфигураций в распределении катионов разного сорта. Это позволило найти путем экстраполяции свойства неупорядоченного твердого раствора со статистическим распределением катионов по всем позициям структуры. Такой же прием применяется здесь к двум другим оксидным системам со структурой типа NaCl, а именно, для моделирования локальной структуры и свойств смешения бинарных твердых растворов CaO–SrO и SrO–BaO с помощью метода полуэмпирических парных потенциалов. Эти системы ранее рассматривались в рамках феноменологической модели [2, 8] и изучались экспериментально с помощью калориметрии [9] и измерения границ смесимости компонентов в зависимости от температуры [10, 11].

Следуя методологии, описанной в работе [1], короткодействующие вклады в парные потенциалы взаимодействия были выбраны в форме алгебраической суммы потенциалов Букингема  $V_B$  и Морзе  $V_M$  [1, уравнения (4), (5)]. Поиск минимума энергии осуществлялся варьированием атомных координат и параметров элементарной ячейки с

помощью программного комплекса GULP [13], позволяющего вычислять как параметры структуры, так и оптимальные значения межатомных потенциалов. Параметры потенциалов Букингема  $V_B$  и Морзе  $V_M$  были получены подгонкой к структурам и упругим свойствам чистых CaO, SrO и BaO (табл. 1, 2) при эффективных зарядах катионов и анионов, равных  $zf = \pm 1.7e$ , что соответствует степени ионности связи  $f = 0.85$ . Как и в [1], найдено, что этот выбор значения  $f$  обеспечивает наилучшее согласие с опытом и свидетельствует о высокой степени ионности связи в изучаемых оксидах. Заметим, что потенциал для CaO был несколько модифицирован по сравнению с [1] для обеспечения практически полного согласия с экспериментом (табл. 2).

Как показали наши многочисленные численные эксперименты, в ячейках с размерами  $(1 \times 1 \times 1)$ ,  $(2 \times 2 \times 2)$  и  $(3 \times 3 \times 3)$  и небольшим числом катионных позиций (4, 32 и 108 соответственно) практически невозможно адекватно приблизиться к статистическому распределению замещающих друг друга атомов, характеризующему идеальный или регулярный твердый раствор. Поэтому, как и в [1], для расчетов структур и энергии твердых растворов была выбрана сверхъячейка  $(4 \times 4 \times 4)$  с учетверенными параметрами структуры типа NaCl, состоящая из 512 атомов (256 катионных позиций). Симметричные ограничения были сняты, так как при образовании твердого раствора происходят атомные смещения и, как следствие, искажение параметров ячейки. Характер таких смещений является предметом отдельного анализа в процессе этой работы.

Энтальпия смешения  $\Delta H_{см}$  есть следующая разность энергий:

$$\Delta H_{см} = U_{тв.р-р}(x) - xU_1 - (1 - x)U_2, \quad (4)$$

где  $x$  – мольная доля чистого второго компонента (в наших случаях CaO и SrO),  $U_1$  и  $U_2$  – структурные энергии чистых первого и второго компонентов смеси соответственно. Значения  $\Delta H_{см}$  получены для трех составов  $x = 0.25, 0.50, 0.75$  путем экстраполяции рассчитанных для нескольких десятков атомных конфигураций значений  $\Delta H_{см}(\sigma)$  к нулевому значению параметра ближнего порядка Брэгга–Вильямса:

$$\sigma = \frac{\bar{q} - q_{\min}}{q_{\max} - q_{\min}}, \quad (5)$$

где  $\bar{q}$  – отношение числа пар вторых соседей разного сорта M–M' к общему числу пар катионов во второй координационной сфере, усредненное для всех 256 катионов структуры,  $q_{\min}$  соответствует неупорядоченному твердому раствору с минимальным количеством таких пар, и его значение пропорционально удвоенному произведению концен-

**Таблица 1.** Параметры потенциалов межатомного взаимодействия в кристаллах CaO, SrO и BaO

Потенциал	$\lambda, \text{эВ}$ $D, \text{эВ}$	$\rho, \text{Å}$ $\beta, \text{Å}^{-1}$	$C, \text{эВ} \cdot \text{Å}^6$ $R_0, \text{Å}$
$V_B (\text{Ca-O})$	775.00	0.3437	0.000
$V_M (\text{Ca-O})$	0.0515	2.27	2.5
$V_B (\text{Sr-O})$	1002.20	0.3484	0.000
$V_M (\text{Sr-O})$	0.014	2.87	2.6
$V_B (\text{Ba-O})$	1477.39	0.3500	0.000
$V_M (\text{Ba-O})$	0.0207	2.86	2.8

**Таблица 2.** Параметры  $a$  и объемы  $V$  ячейки, модули сжатия  $K$  и произведения  $VK$  для чистых кристаллов CaO, SrO и BaO

Свойство	CaO		SrO		BaO	
	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.
$a, \text{Å}$	4.810	4.810	5.114	5.114	5.522	5.522
$K, \text{ГПа}$	115	115	87	88	71	74
$V, \text{см}^3/\text{моль}$	16.76	16.75	20.45	20.45	25.35	25.35
$VK, \text{кДж/моль}$	1927	1927	1779	1800	1800	1876

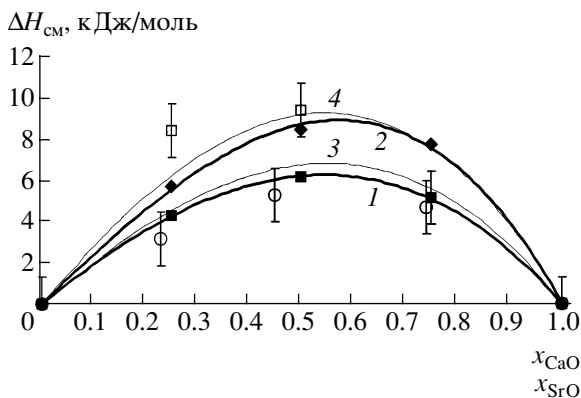
траций чистых компонентов  $2x(1 - x)$ , а  $q_{\max}$  – максимально упорядоченному твердому раствору, отвечающему гипотетическим сверхструктурам при  $\frac{x}{1 - x} = 1.0, 0.25$  и  $0.75$  (составы 1 : 1, 1 : 3, 3 : 1).

Выбор сверхструктур и оценка  $q_{\max}$  проведены тем же путем, что и в работе [1].

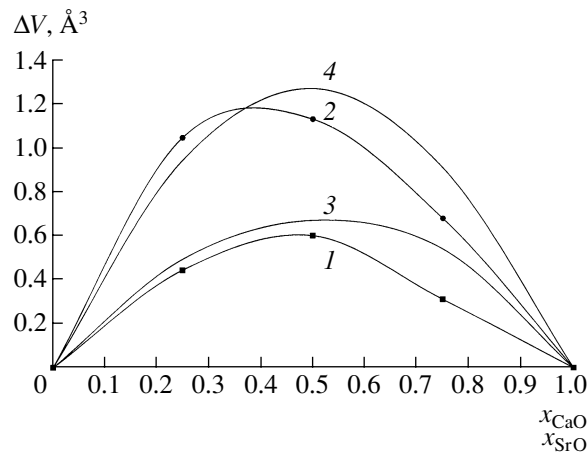
Графики зависимостей энергии образования твердого раствора  $\Delta H_{см}$  от степени ближнего порядка  $\sigma$  для каждого из трех составов оказываются практически линейными и позволяют применить линейную экстраполяцию методом МНК значений  $\Delta H_{см}(\sigma)$  к  $\sigma = 0$ . Аналогичные линейные зависимости были приведены на рис. 1 работы [1] для системы CaO–MgO и поэтому не даются здесь для двух рассматриваемых систем.

Кроме того, значения  $\Delta H_{см}$  могут быть найдены путем поиска почти случайного распределения катионов с помощью генератора случайных чисел. Оба описанных выше подхода дают близкие результаты, однако отдано предпочтение последнему способу.

На рис. 1 показано сравнение полученных нами значений  $\Delta H_{см}$  с результатами расчетов  $\Delta H_{см}$  по уравнению (1) со средним значением  $VK_{ср} = 1900(40)$  кДж/моль (см. табл. 2). Кроме того, на рис. 1 приведены калориметрические данные [9], которые в пределах указанных авторами значительных по величине вероятных ошибок удовле-



**Рис. 1.** Зависимость энтальпии образования твердых растворов CaO–SrO и SrO–BaO от состава. Жирные кривые – результаты компьютерного моделирования, тонкие – расчет по уравнению (1); в обоих случаях верхние кривые соответствуют системе SrO–BaO (залитые ромбы), а нижние – системе CaO–SrO (залитые квадраты). Экспериментальные данные для системы CaO–SrO показаны пустыми кружками, а для системы SrO–BaO – пустыми квадратами. Отрезки соответствуют оценочным экспериментальным ошибкам.



**Рис. 2.** Отклонение объемов элементарной ячейки  $V$  от аддитивности: 1, 2 – результаты компьютерного моделирования, 3, 4 – расчеты по феноменологической модели при положительном отклонении от правила Вегарда (2) для систем CaO–SrO и SrO–BaO соответственно.

творительно согласуются с теоретическими моделями.

Найденные моделированием значения  $\Delta H_{\text{см}}$  обнаруживают асимметрию относительно оси составов и могут быть представлены в аналитической форме с использованием двухпараметрической схемы:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{см}}(\text{CaO–SrO}) &= x(1-x)[xW_1 + (1-x)W_2] = \\ &= x(1-x)[29.3x + 20.2(1-x)], \\ \Delta H_{\text{см}}(\text{SrO–BaO}) &= x(1-x)[xW_1 + (1-x)W_2] = \\ &= x(1-x)[45.8x + 23.6(1-x)]. \end{aligned}$$

Здесь  $W_1$  и  $W_2$  – параметры Маргулеса для энтальпии смешения (в кДж · моль<sup>-1</sup>),  $x$  обозначает мольную долю первого компонента в обеих системах.

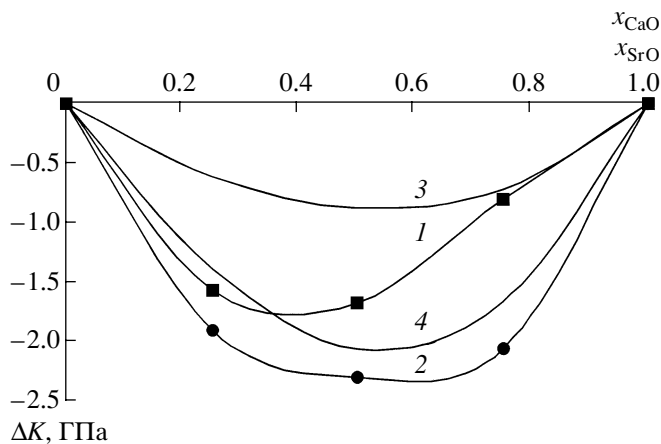
Эти уравнения можно сравнить с эмпирическими данными, полученными из измерений областей устойчивости (распада) тех же твердых растворов в работах [10, 11]:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{см}}(\text{CaO–SrO}) &= x(1-x)[27.0x + 25.0(1-x)], \\ \Delta H_{\text{см}}(\text{SrO–BaO}) &= x(1-x)[33.4x + 29.3(1-x)]. \end{aligned}$$

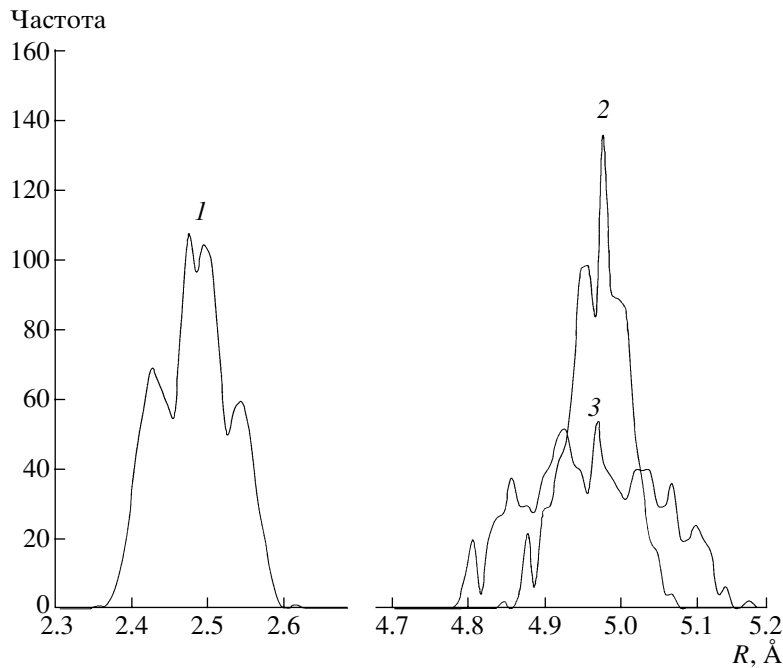
Сравнение соответствующих значений параметров Маргулеса показывает, что компьютерное моделирование приводит к более высокой асимметрии энтальпии смешения, особенно для системы SrO–BaO.

В работе [1] на примере системы CaO–MgO впервые была 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 функций  $\Delta V_{\text{см}}(x)$  и  $\Delta K(x)$  для двух новых систем CaO–SrO и SrO–BaO приведены на рис. 2 и 3 соответственно. Как видно из рис. 2, рассчитанные значения  $\Delta V_{\text{см}}(x)$  обнаруживают значительно меньшие положительные отклонения от аддитивности, чем полученные в результате применения феноменологической теории (уравнение (10) из [1]). Экспериментальные измерения параметров ячейки  $a$  для системы CaO–SrO [10], сделанные с точностью  $\pm 0.0001 \text{ \AA}$ , отвечают линейной зависимости от состава, т.е. выполнению правила Вегарда (2). Это соответствует небольшому отрицательному отклонению



**Рис. 3.** Отклонение модуля сжатия  $K$  от аддитивности: 1, 2 – результаты компьютерного моделирования, 3, 4 – расчеты по феноменологической модели для систем CaO–SrO и SrO–BaO соответственно.



**Рис. 4.** Частоты распределения расстояний: М–О (1), М–М' (2), О–О (3) в линейных цепочках связей для среднего состава системы CaO–SrO с почти случайным распределением катионов по позициям структуры твердого раствора.

объема ячейки от аддитивности, т.е. от правила Ретгерса (3):

$$\Delta V_{\text{см}}(\text{CaO–SrO}) = -x(1-x)(a+a_1+a_2)(\Delta a)^2.$$

Здесь  $a = xa_1 + (1-x)a_2$ ,  $\Delta a = a_2 - a_1$ . Рассчитанное по этому уравнению минимальное значение  $\Delta V_{\text{см}}$  при  $x = 0.5$  составляет  $-0.35 \text{ \AA}^3$ .

Для системы SrO–BaO измеренные [11] с той же точностью параметры ячейки дают небольшое положительное отклонение от правила Вегарда, которое, по мнению авторов [11], соответствует выполнению правила Ретгерса (3) в пределах экспериментальных ошибок.

Рисунок 3 показывает отрицательные отклонения модуля сжатия  $\Delta K(x)$  от аддитивности для обеих систем в качественном согласии с предсказаниями феноменологической модели [1, уравнения (11), (12)]. Однако компьютерное моделирование предполагает возможность значительно больших по величине отклонений, особенно в области составов с преобладанием меньшего по размеру компонента системы. Причины таких различий не вполне ясны и требуют отдельного анализа.

В результате расчетов для различных атомных конфигураций и составов твердых растворов могут быть найдены сведения об их локальной структуре. На рис. 4 показаны кривые частот распределения расстояний М–О и М'–О, а также расстояний в линейных цепочках О–М(М')–О между атомами кислорода и в линейных цепочках

М(М')–О–М(М') между атомами металлов в системе CaO–SrO для состава  $x = 0.5$  и степени порядка  $\sigma = 0.03$ , т.е. в практически полностью неупорядоченном твердом растворе среднего состава. Можно видеть, что расстояния М–О отчетливо распадаются на три пика, соответствующие половине расстояний в линейных цепочках Ca–O–Ca с максимумом при  $2.425 \text{ \AA}$ , половине расстояний в цепочках Sr–O–Sr с максимумом при  $2.540 \text{ \AA}$  и половине расстояний в смешанных конфигурациях Sr–O–Ca с раздвоенным максимумом вокруг  $2.48 \text{ \AA}$ . Последнее значение близко отвечает среднему межатомному расстоянию в твердом растворе  $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{O}$ , равному  $2.481 \text{ \AA}$ . Расстояние Ca–O в тройках атомов Ca–O–Ca на  $0.02 \text{ \AA}$  больше соответствующего расстояния в чистом CaO ( $2.405 \text{ \AA}$ ), а расстояние Sr–O в тройках атомов Sr–O–Sr, наоборот, почти на такую же величину меньше того же расстояния в чистом SrO ( $2.557 \text{ \AA}$ ). Эти расхождения проще всего объяснить наложением соседних пиков на частотной диаграмме (кривая 1 на рис. 4), однако они, вероятно, отражают также общую релаксацию катионной подрешетки, приводящую к сближению друг с другом всех различных расстояний.

Наибольший интерес, вероятно, представляет раздвоенный средний пик на этой диаграмме. Максимум, отвечающий меньшему расстоянию  $2.475 \text{ \AA}$ , принадлежит, очевидно, расстояниям Ca–O в смешанных тройках атомов, а максимум при  $2.495 \text{ \AA}$  относится к расстояниям Sr–O в таких линейных цепочках. Первое расстояние на  $0.07 \text{ \AA}$

больше расстояния в чистом CaO, тогда как второе на 0.06 Å меньше расстояния в чистом SrO. Феноменологическая модель [2–4] и метод ДЛС (подгонка расстояний методом наименьших квадратов) [14] предсказывают для структуры типа NaCl изменения длин связей, равные  $\pm \frac{\Delta R}{2}$ , где  $\Delta R$  – разность межатомных расстояний в чистых компонентах. Это соответствует степени релаксации структуры  $\lambda = 0.5$  или, в соответствии с терминологией работы [14], фактору податливости (compliance factor)  $c_s = 1 - \lambda = 0.5$ . Для рассматриваемой системы величина соответствующих изменений расстояний должна быть равна  $\pm 0.076$  Å, что несколько превышает указанные выше изменения обоих расстояний. Объяснить это расхождение можно отчасти сдвигом максимумов в результате наложения всех четырех пиков, но можно также указать на меньшую степень релаксации структуры твердого раствора, чем предполагалось в более простых моделях. Эти результаты могут быть сопоставлены с данными метода EXAFS для щелочногалоидных твердых растворов со структурой типа NaCl [15], которые также дают несколько меньшие изменения длин связей в смешанных конфигурациях, чем предсказанные простыми моделями: так, для (K, Rb)Br измеренные изменения расстояний отвечают значению  $\lambda = 0.45$ .

Кривые 2 и 3 на рис. 4 показывают распределение межатомных расстояний в линейных цепочках M–O–M' и O–M(M')–O. Можно видеть, что распределение расстояний в металлической подрешетке состоит из трех пиков, причем максимум наиболее высокого среднего по положению пика близок к 4.97 Å, т.е. к среднему параметру кубической ячейки, его логично отнести к расстояниям в смешанных цепочках Ca–O–Sr (и Sr–O–Ca). Два боковых пика меньшей высоты отстоят от среднего на 0.02–0.03 Å вправо и влево, и их можно отнести к расстояниям Ca–O–Ca и Sr–O–Sr, соответственно. В целом распределение расстояний в металлической подрешетке характеризуется относительно небольшой дисперсией (0.04 Å на середине высоты).

В отличие от этого частота распределения расстояний O–M–O в кислородной подрешетке (кривая 3 на рис. 4) обнаруживает по крайней мере втрое большую дисперсию и имеет сложную структуру. Это распределение является суперпозицией по меньшей мере 10 пиков, отнесение которых с большой долей вероятности может быть сделано путем сравнения с геометрической моделью смещений общего атома из его стандартного положения в твердых растворах структурного типа NaCl [2–4]. В этой модели смещения атомов кислорода из его правильных позиций в центре октаэдров составляют  $0$  (0.125),  $\pm \frac{\Delta R}{2}$  (0.375),

$\pm \sqrt{2} \left( \frac{\Delta R}{2} \right)$  (0.375) и  $\pm \sqrt{3} \left( \frac{\Delta R}{2} \right)$  (0.125) для различных конфигураций их смешанного катионного окружения. Вероятности соответствующих смещений для среднего состава неупорядоченной смеси приведены в скобках.

Как видно из частотной диаграммы 3 на рис. 4, значительное число расстояний между атомами O близко к среднему параметру кристаллической решетки твердого раствора. Такие расстояния появляются во всех тех случаях, когда атомы O, общие для соседних катионных октаэдров, либо не сдвигаются из своих регулярных положений, либо сдвиги, которые им сообщаются от соседних катионов, имеют одинаковые знаки. Суммарная вероятность появления таких расстояний равна

$$2(0.125)^2 + 2(0.375)^2 = 0.312.$$

С другой стороны, наиболее короткие расстояния O–M–O возникают, если оба смещения  $\sqrt{3} \frac{\Delta R}{2}$  направлены в противоположные стороны и к промежуточному катиону M, а наиболее длинные – когда эти смещения направлены в стороны от катиона. Вероятности таких смещений в неупорядоченной смеси пропорциональны  $(0.125)^2 = 0.015$ , а общая ширина полосы распределения расстояний O–O должна быть близка к  $4\sqrt{3} \frac{\Delta R}{2}$ .

В случае системы CaO–SrO эта величина должна быть порядка 0.53 Å. Наблюдаемая в компьютерном эксперименте ширина распределения оказывается около 0.43 Å. Таким образом, из-за малой вероятности максимальных смещений полная ширина распределения расстояний O–O, вероятно, не проявляется на диаграмме. Гораздо большую и одинаковую вероятность  $(0.375)^2 = 0.141$  имеют следующие по величине сдвиги в противоположных направлениях  $4\sqrt{2} \frac{\Delta R}{2} = 0.43$  Å,  $2\sqrt{2} \frac{\Delta R}{2} + 2 \frac{\Delta R}{2} = 0.37$  Å и  $4 \frac{\Delta R}{2} = 0.30$  Å. Именно они определяют видимую ширину полосы распределения межатомных расстояний в кислородной подрешетке и основные три пары пиков на диаграмме. Другие пики, находящиеся внутри полосы, имеют меньшие вероятности (от 0.015 до 0.047) и отчетливо не проявляются. Таким образом, существует достаточно хорошее согласование обеих моделей, хотя компьютерное моделирование дает гораздо более детальную картину распределения атомных смещений.

Финансовая поддержка этой работе была оказана грантами РФФИ 00–15–98582, 99–05–65139, ИНТАС 97–32174 и Фондом содействия отечественной науки (Н.Н. Еремин).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Урусов В.С., Петрова Т.Г., Еремин Н.Н. // ДАН. 2002. Т. 387. № 2. С. 191–195.
2. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. М.: Наука, 1977. 235 с.
3. Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В. Геохимия твердого тела. М.: ГЕОС, 1997. 500 с.
4. Urusov V.S. In: Solid Solution in Oxides and Silicates. EMU Notes. Budapest: Eötvös Univ. Press, 2001. V. 3. P. 121–153.
5. Königstein M., Kora F., Catlow C.R.A. // J. Solid State Chem. 1998. V. 37. P. 261–266.
6. Tepesh P.D., Kohan A.F., Garbulsky G.D. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. 1996. V. 79. P. 2033–2040.
7. Lavrentiev M.Yu., Allan N.L., Barrera G.D., Purton J.A. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 3594–3599.
8. Urusov V.S. // J. Solid State Chem. 2001. V. 153. P. 357–364.
9. Флиддидер Г.В., Ковтуненко П.В., Киселева Е.В., Бундель А.А. // ЖФХ. 1966. Т. 40. С. 2474–2476.
10. Jacob K.T., Waseda Y. // J. Amer. Ceram. Soc. 1998. V. 81. P. 1065–1068.
11. Jacob K.T., Varghese V. // J. Mater. Chem. 1995. V. 5. P. 1059–1062.
12. Урусов В.С., Дубровинский Л.С. ЭВМ-моделирование структур и свойств минералов. М.: Изд-во МГУ, 1989. 200 с.
13. Gale J.D. GULP-User Manual. L.: Roy. Inst. and Imper. College, 1997.
14. Dollase W.A. // Phys. Chem. Miner. 1980. V. 6. P. 295–304.
15. Boyce J.B., Mikkelsen J.C. // Phys. Rev. 1985. V. B31. P. 6903–6905.