

УДК 548.0+535.34

## МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЕРИКЛАЗА MgO МЕТОДОМ МИНИМИЗАЦИИ ЭНЕРГИИ АТОМИЗАЦИИ

© 2002 г. Член-корреспондент РАН В. С. Урусов, И. Ю. Кантор

Поступило 07.06.2002 г.

Периклаз MgO давно является предметом интенсивных теоретических и экспериментальных исследований, которые накопили большое число данных о строении, свойствах и особенностях химической связи этого оксида со структурой типа NaCl, устойчивого в очень широком диапазоне температур и давлений. Поэтому периклаз часто используют для проверки новых теорий, экспериментов и даже как стандарт для определения давления в высокобарных исследованиях. Кроме того, большинство исследователей допускают, что периклаз является одним из основных компонентов нижней мантии Земли, и поэтому свойства MgO при высоких температурах и давлениях имеют большое значение для интерпретации геофизических данных о строении глубинных геосфер.

В данной работе проведено моделирование свойств периклаза MgO в рамках полуклассического атомистического метода [1], заключающегося в использовании полуэмпирических потенциалов межатомного взаимодействия для расчета энергии атомизации, упругих и термодинамических свойств, а также уравнения состояния MgO в достаточно широком диапазоне давлений. Полученные данные сравниваются с экспериментальными измерениями и теоретическими данными наиболее современных методов моделирования на основе квантово-химических расчетов [2].

В рамках полуклассического атомистического подхода межатомные взаимодействия представлены с помощью кулоновских и короткодействующих сил, которые связывают атомы определенного размера (радиуса), несущие некоторые эффективные заряды, в бесконечную трехмерную периодическую постройку. Наиболее устойчивой и термодинамически вероятной является структура, обладающая наименьшей структурной энергией  $E_{str}$ , которая определяется как сумма всех видов межатомных взаимодействий по всем парам атомов. Для минимизации энергии в такой системе из всех существующих ныне программ наиболее

совершенной как по возможностям, так и по быстродействию является программный комплекс GULP 1.3 для ОС LINUX [3].

Если моделирование проводится в рамках чисто ионной модели (что полностью справедливо лишь для узкого круга галогенидов щелочных металлов), то тогда структурная энергия по своему физическому смыслу совпадает с энергией решетки ионного кристалла. Применение ионной модели к моделированию структуры и свойств периклаза в большинстве случаев не приводит к успеху. Например, рассчитанные в [4] параметр ячейки и модуль сжатия значительно превышают экспериментальные значения:  $a_{theor} = 2.178 \text{ \AA}$ ,  $a_{exp} = 2.104 \text{ \AA}$ ,  $K_{theor} = 234 \text{ ГПа}$ ,  $K_{exp} = 163 \text{ ГПа}$ . Действительно, в большинстве оксидных неорганических соединений и минералов реализуется не чисто ионная или ковалентная химическая связь, а промежуточный тип связи, когда ионы обладают эффективным зарядом  $q = fz$ , где  $f$  – степень ионности связи ( $0 \leq f \leq 1$ ), а  $z$  – формальная валентность. В таком случае величина структурной энергии  $E_{str}$  не может быть напрямую сопоставлена ни с энергией решетки, ни с энергией атомизации. Однако если к величине  $E_{str}$  прибавить энергию переноса заряда с катиона на анион  $\Delta E$ , то можно найти значение энергии атомизации

$$E_{at} = E_{str} + \Delta E. \quad (1)$$

Основная сложность при расчете энергии переноса  $\Delta E$  состоит в том, что необходимо использовать не последовательные потенциалы ионизации изолированных атомов в их основном состоянии, а учесть образование валентного состояния и эффективного (положительного или отрицательного) заряда при переходе атома в кристаллическое вещество. Например, для Mg с электронной конфигурацией  $[1s^2 2s^2 2p^6] 3s^2$  необходимо ввести дополнительную поправку на величину энергии  $s$ - $p$ -гибридизации валентных электронов, которая точно не известна. Наиболее простой и естественный способ состоит в том, чтобы вместо первого потенциала ионизации взять среднюю энергию отрыва  $3s$ - и  $3p$ -электрона. Более подробно способ расчета энергии переноса заряда  $\Delta E$  рассмотрен в [5]. Для атома кислорода O энер-

гия переноса за счет присоединения части валентных электронов магния определена более точно [5].

Суть метода полной минимизации состоит в том, что проводится расчет структурной энергии  $E_{str}$  для всего диапазона значений степени ионности  $f$  от 0 до 1 (или эффективных зарядов  $q$  от 0 до  $\pm 2e_0$ ), к которой, согласно (1), прибавляется соответствующее значение энергии переноса заряда  $\Delta E$ .

Структурная энергия  $E_{str}$  описывается выражением

$$E_{str} = E_{el} + E_{rc}, \quad (2)$$

$$E_{el} = \sum \frac{q_i q_j}{r_{ij}},$$

$$E_{rc} = \sum_{Mg-O} V_B + \sum_{O-O} V_B + \sum_{Mg-O} V_M + \sum_{O-Mg-O} V_\theta,$$

$$V_B = A_{ij} \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6},$$

$$V_M = D_{ij} \{ [1 - \exp(-a_{ij}(r_{ij} - r_{ij0}))]^2 - 1 \},$$

$$V_\theta = k(\theta - \theta_0)^2,$$

где  $E_{el}$  – кулоновское электростатическое взаимодействие ( $r_{ij}$  – расстояние между парой атомов  $i$  и  $j$ ),  $E_{rc}$  – энергия короткодействующих потенциалов,  $V_B$  – потенциал Букингема, описывающий отталкивание равноионных ионов Mg и O и ван-дер-ваальсово притяжение,  $V_M$  – потенциал Морзе, отвечающий за ковалентное связывание Mg и O,  $V_\theta$  – трехчастичный угловой потенциал O–Mg–O, учитывающий частично направленный характер связи, где  $\theta$  – угол O–Mg–O, а  $\theta_0$  – равновесный угол, равный  $90^\circ$ .  $V_\theta$  необходим для того, чтобы воспроизвести отклонение от соотношения Коши для упругих постоянных ( $C_{12} = C_{44}$ ).

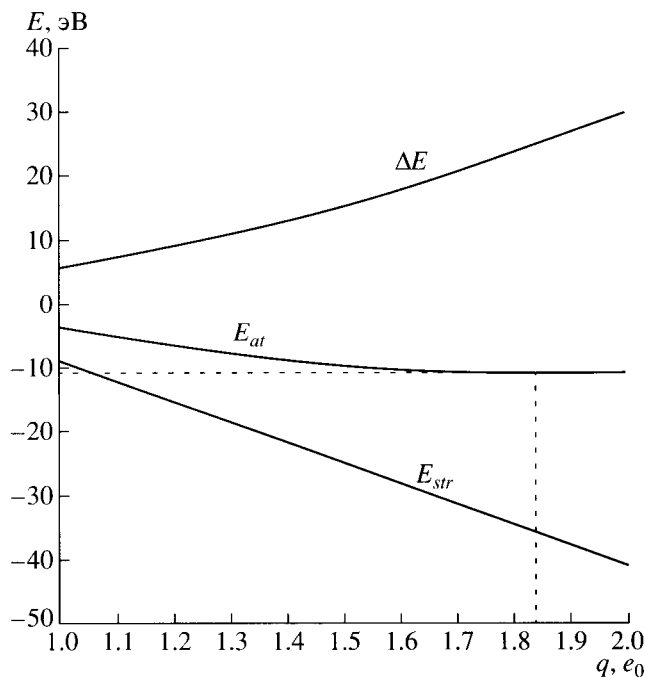
Параметры межатомных потенциалов находились путем подгонки рассчитанных свойств (параметра ячейки, модуля сжатия и упругих постоянных при нормальных условиях) к экспериментальным значениям этих величин. Здесь приведены найденные оптимальные значения параметров межатомных потенциалов:

Электростатические взаимодействия:  $q = 1.84e_0$ , интервал действия ( $\text{Å}$ )  $0 - \infty$ .

Потенциал Букингема: Mg–O,  $A = 224.18$  эВ,  $\rho = 0.463$  Å,  $C = 0.0$ , интервал действия  $0-8.0$  Å; O–O,  $A = 22764.0$  эВ,  $\rho = 0.149$  Å,  $C = 27.88$  эВ · Å<sup>6</sup>, интервал действия  $0-8.0$  Å.

Потенциал Морзе: Mg–O,  $D = 1.023$  эВ,  $a = 1.043$  Å<sup>-1</sup>,  $r_0 = 1.83$  Å, интервал действия  $0-8.0$  Å.

Трехчастичный потенциал: O–Mg–O,  $\theta_0 = 90^\circ$ ,  $k = 1.736$  эВ, интервал действия  $0-3.2$  Å.



**Рис. 1.** Зависимости структурной энергии  $E_{str}$ , энергии переноса заряда  $\Delta E$  и энергии атомизации  $E_{at}$  от эффективного заряда на ионах. Штриховой линией показан минимум энергии атомизации, соответствующий эффективному заряду  $\pm 1.84 e_0$  и рассчитанному значению энергии атомизации.

При расчете структурной энергии  $E_{str}(f)$  для разных значений  $f$  необходимо ввести соответствующие весовую функцию  $f^2$  для короткодействующего потенциала Букингема  $V_B$  и  $1 - f^2$  для потенциала Морзе  $V_M$  и трехчастичного потенциала  $V_\theta$ . После добавления к  $E_{str}(f)$  соответствующих значений  $\Delta E(f)$  находится энергия атомизации  $E_{at}(f)$  как функция степени ионности. Минимум этой функции отвечает наиболее устойчивому состоянию кристалла при некоторых оптимальных значениях эффективных зарядов (которые не могут быть найдены из эксперимента с достаточной точностью) и энергии атомизации  $E_{at}$  (рис. 1). Для MgO значение эффективных зарядов оказалось равным  $\pm 1.84e_0$ , а диапазон эффективных зарядов при различных давлениях в MgO, найденных из квантово-химических расчетов [2], составляют от  $\pm 1.93$  до  $\pm 1.77e_0$ . Минимальное значение энергии  $E_{at}$ , равное  $-1035$  кДж/моль, оказывается весьма близким к экспериментальному значению энергии атомизации MgO при 0 К ( $-1012$  кДж/моль). Таким образом, метод минимизации энергии атомизации позволяет найти как значения эффективных зарядов и степени ионности, так и энергию сцепления кристалла без каких-либо дополнительных данных, кроме плотности и упругих свойств кри-

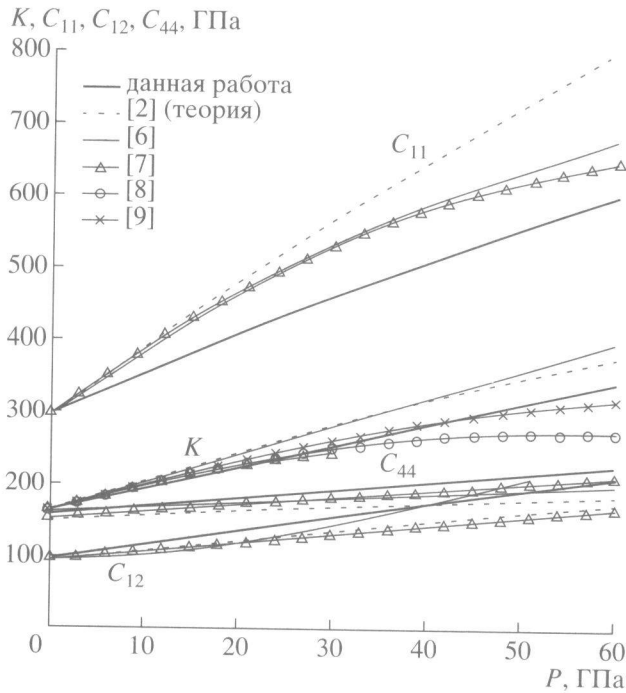


Рис. 2. Зависимость модуля сжатия  $K$  и упругих констант  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  и  $C_{44}$  от давления в сравнении с экспериментом и квантово-химическими расчетами.

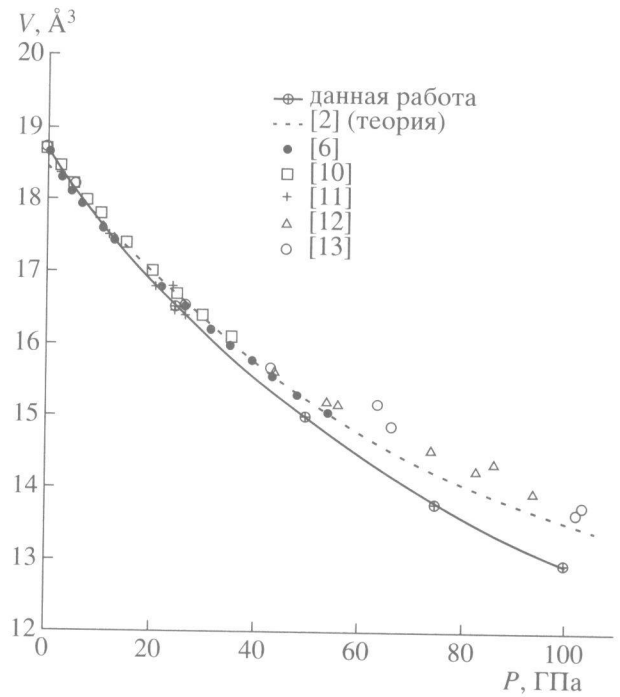


Рис. 3. Рассчитанная  $P$ - $V$ -диаграмма  $MgO$  в сравнении с экспериментом и квантово-химическими расчетами.

талла, что является существенным преимуществом данного подхода.

Оптимизированные таким образом параметры межатомных потенциалов позволяют рассчитать некоторые основные свойства кристалла: объем элементарной ячейки, модуль сжатия, а также матрицу упругих постоянных, из которых для кубического кристалла независимыми являются только три:  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  и  $C_{44}$ . Проведя серию расчетов при различных давлениях, можно найти зависимость упругих свойств кристалла от давления. Рисунок 2 позволяет сравнить рассчитанные нами значения модуля сжатия и упругих констант

с теоретическими [2] и экспериментальными [6–9] определениями этих свойств. Рассчитанная зависимость модуля сжатия  $K$  от давления находится практически в середине интервала, заданного другими исследованиями, однако упругая постоянная  $C_{11}$  систематически меньше, а  $C_{44}$  систематически выше, чем большинство других данных. Кроме того, обращают на себя внимание практически линейные зависимости всех упругих свойств, рассчитанных в настоящей работе, от давления, что отвечает только части литературных данных [2, 7]. Зависимость объема молекулярной единицы  $MgO$  от давления показана на

Таблица 1. Рассчитанные и экспериментальные значения свойств периклаза

Свойство	Расчет	Эксперимент
Параметр ячейки $a$ , Å (0 К)	4.203	4.199
$a$ , Å (300 К)	4.213	4.211
Модуль сжатия $K$ , ГПа	163.06	162.5
Упругие постоянные, ГПа : $C_{11}$	297.08	297.0
$C_{12}$	96.05	95.3
$C_{44}$	156.00	155.7
Коэффициент термического расширения $\alpha$ , $K^{-1}$ (300 К)	$2.11 \cdot 10^{-5}$	$3.12 \cdot 10^{-5}$
Теплоемкость $C_V$ , Дж · моль $^{-1}$ · К $^{-1}$ (300 К)	33.37	37.67
Энтропия $S$ , Дж · моль $^{-1}$ · К $^{-1}$ (300 К)	23.04	26.9
Энергия атомизации $E_{at}$ , кДж · моль $^{-1}$ (0 К)	-1035	-1012

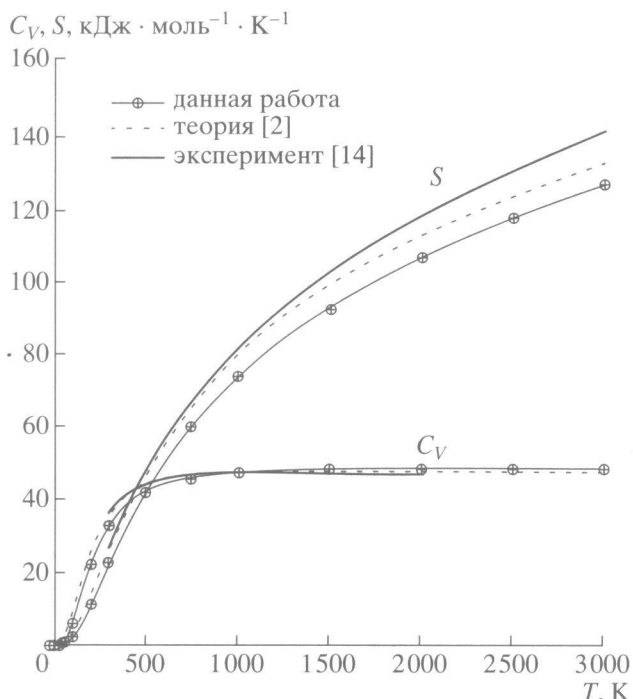


Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости  $C_V$  и энтропии  $S$  в сравнении с экспериментом и квантово-химическими расчетами.

рис. 3 в сравнении с наиболее поздними литературными данными. Можно видеть, что до давления порядка 40 ГПа согласие всех исследований вполне удовлетворительное, тогда как при более высоких давлениях наши результаты обнаруживают заметно большую сжимаемость этого кристалла, чем это следует из наиболее надежных экспериментов [6, 10–13].

Используя метод молекулярной динамики, можно найти значение объема элементарной ячейки как функцию температуры и рассчитать значение коэффициента теплового расширения  $\alpha$ . Расчет фононных свойств позволяет найти такие важнейшие для термодинамики величины, как энтропия  $S$  и теплоемкость  $C_V$ , и их зависимость от температуры (рис. 4). Хотя при нормальных условиях найденная нами теплоемкость существенно отличается от экспериментальной, при более высоких температурах зависимость  $C_V(T)$  достаточно близка и к экспериментальной, и к теоретической кривым. Однако значение энтропии оказывается систематически ниже, чем стандартные экспериментальные данные [14], и проходит несколько ближе к теоретическим расчетам из первых принципов [2].

Общее сравнение рассчитанных и экспериментальных значений основных физических свойств кристалла дано в табл. 1. Можно отметить, что существует значительное отличие рассчитанных величин от экспериментальных для таких свойств, как термическое расширение, теплоемкость и энтропия. Кроме того, величины упругих постоянных и объема существенно отклоняются от экспериментальных значений при высоких давлениях. Это означает, что расчеты полукласическим атомистическим методом с фиксированными значениями эффективных зарядов атомов не могут в принципе быть достаточно точными, поскольку есть все основания считать, что степень ковалентности химической связи существенно возрастает при увеличении давления, как показано, например, в [2]. Вероятно, учет этого эффекта может привести к улучшению результатов моделирования, хотя затраты компьютерного времени при этом существенно возрастут.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Урусов В.С., Дубровинский Л.С. ЭВМ-моделирование структуры и свойств минералов. М.: Изд-во МГУ, 1989.
2. Karki B.B., Wentzcovitch R.M., de Gironcoli S., Baroni S. // Phys. Rev. 2000. V. B61. № 13. P. 8793–8800.
3. Gale J.D. GULP User's Manual. L.: Royal Institution and Imperial College, 1992.
4. Mackrodt W.C., Steward R.S. // J. Physics C: Solid State Phys. 1979. V.12. P. 5015–5036.
5. Urusov V.S., Eremin N.N. // Phys. and Chem. Minerals. 1997. V. 25. P. 374–383.
6. Zha C.-S., Mao H.K., Hemley R.J. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 2000. V. 97. № 25. P. 13 494–13 499.
7. Sinogeikin S.V., Bass J.D. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 14 141–14 144.
8. Chopelas A. // Earth Planet Sci. Lett. 1992. V. 114. P. 185–192.
9. Karki B.B., Strixrude L., Clark S.J. et al. // Amer. Mineral. 1997. V. 82. P. 51–60.
10. Perez-Albuern E.A., Drickamer H.G. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 1381–1390.
11. Weaver J.S., Takahashi T., Bassett W.A. In: Accurate Characterization of the High Pressure Environment. Washington (D.C.): NBS, 1971.
12. Mao H.K., Bell P.M. // J. Geophys. Res. 1979. V. 84. P. 4533–4538.
13. Duffy T.H., Hemley R.J., Mao H.K. // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. P. 1371–1374.
14. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ. 1965–1981. В. 1–10.