

# АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ

*В. С. Урусов, Н. Н. Еремин*

*Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова,  
Геологический факультет, urusov@geol.msu.ru*

В последние десятилетия произошел качественный скачок быстродействия вычислительной техники, что позволило в ряде достаточно сложных случаев с успехом подменить физический эксперимент вычислительным. В энергетической кристаллохимии это привело к практической возможности перейти от моделирования структуры и свойств идеальных кристаллов к реальным кристаллам, причем как с помощью полуэмпирических методов, так и «из первых принципов» (*ab initio*). Если концентрация примесей в реальном кристалле невелика, и они практически не взаимодействуют друг с другом, то такие твердые растворы можно рассматривать как структуры с изолированными дефектами, т.е. в приближении бесконечного разбавления. Для подобных расчетов давно и с успехом используется модель Мотта-Литтлтона. Однако в случае повышения концентрации примеси в структуре дефекты начинают взаимодействовать друг с другом, и эта модель становится неприменимой. В настоящее время теоретические подходы к моделированию структур и свойств протяженных твердых растворов могут быть отнесены к трем основным типам, каждый из которых имеет ряд своих достоинств и недостатков: феноменологические теоретические модели; квантово-химические расчеты, компьютерное моделирование с использованием полуэмпирических атомистических потенциалов. В отличие от квантово-химического подхода, полуэмпирические атомистические методы, основанные на поиске минимума энергии межатомного взаимодействия, не требуют рассмотрения внутриатомных взаимодействий. Это сильно облегчает задачу поиска минимума энергии системы. Поэтому, в связи с большей доступностью этих методов, они получили достаточно широкое распространение.

В рамках разработанной авторами методики процедура моделирования бинарного твердого раствора замещения разбивается на несколько этапов в соответствии с рис. 1. На первом этапе подбирается согласованный набор межатомных потенциалов, позволяющий корректно воспроизвести структурные, упругие и термодинамические характеристики всех чистых компонентов изучаемой системы. Под согласованным набором понимается такой набор потенциалов, который может быть впоследствии применен для любого состава твердого раствора. Это накладывает определенные требования (аналогичная форма потенциала для крайних компонентов, одинаковые параметры общих потенциалов взаимодействия, точное, либо примерное равенство атомных зарядов и т.д.). После оптимизации пробной модели проводится ее тестирование на крайних членах изоморфного ряда и, в случае хорошего описания структурных, упругих и термодинамических характеристик чистых компонентов во всем необходимом диапазоне РТ-условий, модель утверждается в качестве рабочей для последующего моделирования промежуточных составов.

На втором этапе выбирается сверхструктура, в пределах которой задаются конфигурации различного состава, максимально приближенные к неупорядоченному твердому раствору. Проблемы, связанные с выбором неупорядоченной конфигурации и способы их решения описаны в недавней работе авторов [Еремин и др., 2008]. На третьем этапе для каждого состава твердого раствора осуществляется минимизация энергии межатомного взаимодействия для выбранной атомной конфигурации при заданном значении температуры (давлении). После нахождения для каждого случая энергетического



Рис. 1. Схема структурного моделирования бинарного твердого раствора методом атомных потенциалов.

минимума проводится дальнейшая обработка результатов с целью получения различных свойств смешения (энтальпии смешения, отклонений от аддитивности объема и модуля сжатия, колебательной энтропии и др.). Критические условия смесимости (температура  $T_{кр}$  и состав  $x_{кр}$  критической точки) выражаются равенством нулю второй и третьей производных свободной энергии по составу. Для отыскания пределов взаимной смесимости можно использовать графический или аналитический метод. В последнем случае для построения фазовых диаграмм необходимо исследовать на минимум функции зависимости энергии Гиббса от состава, построенные для различных температур в искомом температурном интервале.

На пятом этапе проводится анализ локальной структуры твердого раствора с целью определения атомных смещений и получения частотных диаграмм межатомных расстояний в твердом растворе. Возможности оригинальных программ для такого анализа продемонстрированы в [Еремин и др., 2008].

Таким образом, проведенные авторским коллективом на протяжении ряда лет теоретические исследования привели к разработке методики компьютерного моделирования бинарных твердых растворов с использованием сверхячеек, которая позволяет воспроизвести в ее пределах почти случайное распределение замещающих друг друга атомов. Создан пакет компьютерных программ, позволяющий использовать вышеописанную методику для твердых растворов замещения, содержащих до четырех различных сортов атомов в эквивалентных позициях кристаллической структуры. Программы могут быть рекомендованы как для моделирования полуэмпирическими методами, так и для *ab-initio* расчетов. Методика компьютерного моделирования была применена авторами для моделирования различных бинарных оксидных и галоидных систем [Урусов и др., 2002, 2003; Еремин и др., 2008; Громалова и др., 2008; Леоненко и др., 2008]. Сопоставление расчетных структурных, упругих и термодинамических данных с экспериментальной информацией продемонстрировало хорошую предсказательную способность методики. Отметим, что предложенная процедура анализа локальной структуры твердых растворов позволяет применять этот подход и при разложении сложных экспериментальных спектров изоморфных смесей, которые с трудом поддаются интерпретации без привлечения модельных представлений о локальной структуре многокомпонентных систем.

*Работа получила финансирование фонда поддержки ведущих научных школ (грант № НШ-1880.2008.5).*

### **Литература**

- Еремин Н. Н., Деянов Р. З., Урусов В. С. // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34. № 1. С. 9–18.*  
*Еремин Н. Н., Талис Р. А., Урусов В. С. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 5. С. 802–810.*  
*Громалова Н. А., Еремин Н. Н., Урусов В. С. // 27 научные чтения имени академика Н. В. Белова. Сборник тезисов. Нижний Новгород, 2008. С. 59–61.*  
*Леоненко Е. В., Урусов В. С., Еремин Н. Н. // Труды IV Всероссийской научной школы Математические исследования в кристаллографии, минералогии и петрографии. Апатиты, 2008. С. 33–37.*  
*Урусов В. С., Петрова Т. Г., Еремин Н. Н. // Доклады РАН, 2002. № 2. Т. 387. С. 1–5.*  
*Урусов В. С., Петрова Т. Г., Еремин Н. Н. // Доклады РАН, 2003. № 1. Т. 392. С. 1–6.*