

АТОМИСТИЧЕСКОЕ КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ СМЕШЕНИЯ И ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ КОРУНД–ЭСКОЛАИТ–ГЕМАТИТ

Р. А. Талис, В. С. Урусов, Н. Н. Еремин, А. М. Горяева

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
Геологический факультет, talisroman@mail.ru*

Оригинальная методика атомистического компьютерного моделирования твердых растворов замещения была применена к тройной системе корунд Al_2O_3 – эсколаит Cr_2O_3 – гематит Fe_2O_3 . Локальная структура и свойства смешения бинарных твердых растворов в этой системе были исследованы авторами ранее [Еремин и др., 2008а]. Для расчетов тройных составов была выбрана сверхъячейка $4 \times 4 \times 1$ структурного типа корунда, содержащая 192 катиона и 288 аниона, в рамках которой были сконструированы оптимальные максимально неупорядоченные конфигурации с катионным соотношением 1:1:4, 2:3:1 и 2:2:2. Внутри сверхъячейки нетрансляционная симметрия была снята (расчет проводился в группе P1). Выбор атомной конфигурации для каждого состава твердого раствора осуществлялся с помощью программы Vinar [Еремин и др., 2008б], которая позволяет находить в рамках ячейки конечного размера максимально неупорядоченную конфигурацию произвольного состава, содержащего в эквивалентных позициях до 5 сортов атомов, изоморфно замещающих друг друга. В качестве критерия степени неупорядоченности конфигурации используется величина квадратов отклонений числа разнородных пар атомов во второй координационной сфере случайной конфигурации от статистической теоретической гистограммы (критерий согласия Пирсона).

Расчет для 28 составов твердого раствора $(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ (3 состава – чистые компоненты, 15 бинарных составов и 10 – тройных) осуществлялся по программе Gulp 3.0 [J. Gale]. С ее помощью были определены значения свойств смешения твердого раствора: энергия образования, объем, модуль всестороннего сжатия и их отклонения от аддитивного значения.

Для визуальной интерпретации полученных результатов использовалась программа Surfer. Полученные карты позволяют визуально отследить корреляции изменений значений свойств смешения при изменениях состава твердого раствора. На рис.1 приведены значения энтальпии смешения (а), объема смешения (б) и отклонения модуля всестороннего сжатия (в) от аддитивного значения твердого раствора корунд – эсколаит – гематит. Как видно из рисунка 1а, энтальпия смешения положительна во всем диапазоне составов, имея максимальные значения на несколько понижающемся от Fe к Cr «хребте», соединяющем составы $\text{Al}_{1.0}\text{Fe}_{1.0}\text{O}_3$ – $\text{Al}_{1.0}\text{Cr}_{1.0}\text{O}_3$. Минимальные значения энтальпии смешения (менее 1 кДж во всем диапазоне составов) зафиксированы на линии гематит-эсколаит, что связано с близкими величинами ионных радиусов и электроотрицательностей этих атомов.

Любопытен факт отрицательных, хотя и крайне малых, отклонений мольных объемов от правила Ретгерса и модуля всестороннего сжатия от аддитивности во всем диапазоне составов твердого раствора (рис. 1 б-в). Такое малое отрицательное отклонение от правила Ретгерса не может быть, к сожалению, сопоставлено с экспериментальными оценками, так как все экспериментальные оценки отклонений от аддитивности объемов элементарных ячеек находятся в интервале ошибок измерения и не могут быть интерпретированы как значимые величины. По результатам моделирования минимальные значения $\Delta V = -0.05 \text{ \AA}^3$ зафиксированы для области составов $\text{Al}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ – $\text{Al}_{1.0}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ (рис. 1б). Для отклонений модуля сжатия наблюдается достаточно широкий «овраг», соединяющий составы $\text{Al}_{1.0}\text{Fe}_{1.0}\text{O}_3$ – $\text{Al}_{1.0}\text{Cr}_{1.0}\text{O}_3$, повышающийся от Fe к Cr (рис. 1в).

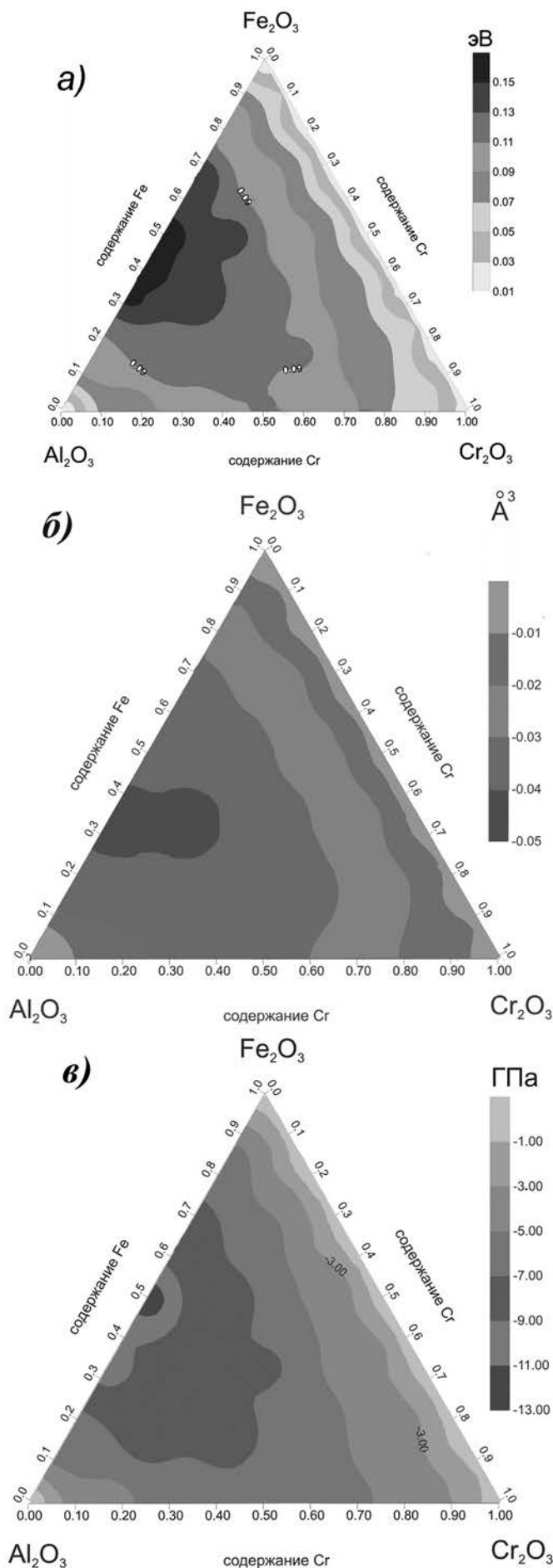


Рис. 1. Свойства смешения твердого раствора корунд-эсколаит-гематит:
 а) энтальпия смешения,
 б) объем смешения,
 в) отклонение модуля сжатия от аддитивности.

На основе подхода, изложенного в [Еремин и др., 2008б], с помощью программ Gistogramma и Relax был произведен анализ локальной структуры твердого раствора различных составов. Программа Gistogramma позволяет провести анализ конечного атомного расположения внутри большой по размерам ячейки и построить гистограммы межатомных расстояний с целью дальнейшего изучения локальной структуры твердого раствора и степени релаксации атомных позиций. В настоящей работе дополнительно был проведен анализ изменений объемов координационных полиэдров в твердом растворе относительно их величин в чистых оксидах с помощью специально разработанной служебной программы.

Программа Relax позволяет провести анализ абсолютных атомных смещений атомов из их стартовых позиций. При этом авторами была введена величина «сдвигаемость атома» ω_i , определяемая как:

$$\omega_i = \sum_{j=i+1,n} (R_{i-j} - R'_{i-j})^2 / n \quad (1)$$

где n – число частиц в сфере заданного радиуса, $R_{i-j} - R'_{i-j}$ – разность между начальным и конечным расстоянием для заданной пары атомов. Помимо этого, для катионов оценивались податливости каждой позиции согласно Долласу [Dollase, 1980].

Для тестирования модернизированного программного продукта была выбрана тройная оксидная система $(Al_{0,67}Cr_{0,67}Fe_{0,67})O_3$, в рамках которой были сконструированы и проанализированы оптимальные конфигурации и рассчитаны данные по «сдвига-

емости» каждого атома. Величина податливости кислорода оказалась больше усредненного значения катионов, из чего можно сделать вывод, что основной вклад в общую релаксацию изоморфной структуры даёт анионная подрешетка системы.

Литература

Еремин Н. Н., Талис Р. А., Урусов В. С. // Кристаллография. 2008а. Т. 53. № 5. С. 802–810.

Еремин Н. Н., Деянов Р. З., Урусов В. С. // Физика и химия стекла. 2008б. Т. 34. № 1. С. 9–18.

Dollase W. A. // Phys. Chem. Minerals, 1980. V. 6. P. 295–304.

J. Gale // <http://www.ivec.org/GULP/>