

*На правах рукописи*



**Леоненко Егор Викторович**

**АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ, ЛОКАЛЬНОЙ  
СТРУКТУРЫ И ЭНЕРГЕТИКИ СОБСТВЕННЫХ ДЕФЕКТОВ И ПРИМЕСЕЙ В  
КРИСТАЛЛАХ СО СТРУКТУРНЫМИ ТИПАМИ ГАЛИТА И ПЕРОВСКИТА**

**25.00.05 - минералогия, кристаллография**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата  
геолого-минералогических наук

Москва - 2012

Работа выполнена на кафедре кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор, академик РАН  
Урусов Вадим Сергеевич

Официальные оппоненты: Лебедев Александр Иванович,  
доктор физико-математических наук, профессор, кафедра  
физики полупроводников физического факультета  
Московского государственного университета имени М.В.  
Ломоносова, профессор

Вигасина Марина Федоровна,  
кандидат геолого-минералогических наук, старший  
научный сотрудник, кафедра минералогии геологического  
факультета Московского государственного университета  
имени М.В. Ломоносова

Ведущая организация: Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких  
элементов, ФГУП

Защита состоится «13» апреля 2012 года в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 501.002.06 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119234, г. Москва, Ленинские горы, МГУ, корпус «А», геологический ф-т, аудитория 415.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке геологического факультета Московского государственного факультета имени М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан «11» марта 2012 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Киселева  
Ирина Александровна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Важной задачей в современной кристаллохимии является изучение дефектов кристаллов и твердых растворов, как для логических задач, так и для материаловедения. Так как экспериментальное изучение дефектов и твердых растворов является трудоемкой, а часто – невозможной задачей, большую роль в этой области играет компьютерное моделирование.

Компьютерное моделирование дефектов позволяет оценить вероятность возникновения того или иного дефекта, рассчитать свойства, которые появляются в кристалле благодаря его наличию. Моделирование твердых растворов позволяет рассчитать их физические и термодинамические свойства, их структурные особенности.

Данная работа состоит из двух частей. В первой описаны результаты моделирования собственных и примесных точечных дефектов в щелочных галогенидах со структурой галита NaCl. Во второй части работы описаны результаты моделирования собственных и примесных дефектов в ряде перовскитов. В работе получены данные, подтверждающие многие экспериментальные факты и расширяющие теоретические представления, что с учетом вышесказанного является весьма актуальным.

### Цели диссертационной работы

1. Моделирование собственных и примесных точечных дефектов в кристаллах щелочных галогенидов MCl (M=Li, Na, K, Rb).
2. Моделирование свойств смешения и локальной структуры твердых растворов  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Cl}$  и  $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{Cl}$ .
3. Моделирование свойств, собственных и примесных точечных дефектов в кристаллах некоторых перовскитов  $\text{ABO}_3$  (A=Ca; B=Zr, Ti, Sn).

### Научная новизна работы

Впервые проведен расчет отклонений от аддитивности модуля упругости  $\Delta K$  и модуля сдвига  $\Delta \mu$ , энтропии смешения  $\Delta S$  твердых растворов  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Cl}$  и  $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{Cl}$ . Теоретически изучена локальная структура твердых растворов  $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Cl}$  и  $\text{K}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{Cl}$ . Впервые проведено моделирование свойств и точечных дефектов  $\text{CaSnO}_3$ . Проведен расчет энергий растворения

примесных ионов в  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{CaSnO}_3$ ,  $\text{CaZrO}_3$  при различных способах компенсации избыточного заряда.

### **Практическая ценность выполненной работы**

Полученные значения энергии связи дефектов кластеров в щелочных галогенидах могут быть полезны в области изучения процессов, сопутствующих образованию дефектов в кристаллах.

Результаты моделирования свойств смешения и локальной структуры твердых растворов щелочных галогенидов расширяют представления о физике твердых растворов замещения.

Полученные в ходе моделирования значения упругих и термодинамических свойств кристаллов перовскитов  $\text{ABO}_3$  ( $A=\text{Ca}$ ;  $B=\text{Zr}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Sn}$ ) и энергий растворения примесей в них могут быть полезны при изучении практической применимости данных кристаллов.

### **Основные положения диссертации, выносимые на защиту**

1. Моделирование изолированных собственных и примесных дефектов и их кластеров в  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{RbCl}$ . Расчеты энергии связи дефектов в кластерах, уточняющие значения энергий растворения примесей в этих кристаллах.
2. Расчеты структурных, упругих и термодинамических свойств смешения твердых растворов  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Cl}$  и  $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{Cl}$ . Сравнение этих расчетов с экспериментальными данными и с предсказаниями феноменологической теории твердых растворов.
3. Теоретическое изучение локальной структуры эквимольных твердых растворов  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Cl}$ ,  $\text{K}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{Cl}$ ,  $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Cl}$ , которое существенно уточняет и дополняет представления феноменологической теории твердых растворов.
4. Атомистическое моделирование структурных, упругих и термодинамических свойств ромбических перовскитов  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$  и  $\text{CaSnO}_3$  – основных компонентов минерала лакаргиита. Оценки энтальпий образования непрерывных твердых растворов  $\text{CaZrO}_3$ - $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{CaZrO}_3$ - $\text{CaSnO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$ - $\text{CaSnO}_3$ . Представлены расчеты энергии образования собственных точечных дефектов и энергии растворения примесных 2-х, 3-х и 4-х валентных катионов, а также их ассоциатов во всех трех матрицах. Дается их предварительный анализ на основе кристаллохимической модели твердых растворов.

## **Апробация работы**

Результаты работы докладывались на следующих конференциях всероссийского и международного уровня: 4-ая Национальная кристаллохимическая конференция (Черноголовка, 2006); Международная конференция “Спектроскопия и кристаллохимия минералов” (Екатеринбург, 2007); Международное совещание “Кристаллохимия и рентгенография минералов” (Миасс, 2007); V Национальная кристаллохимическая конференция (Казань, 2009); Всероссийская молодежная научная конференция. “Минералы: строение, свойства, методы исследования”, Миасс, 2010; Международный семинар "From atomistic calculations to thermodynamic modeling“, Франкфурт-на-Майне, 2010; XXX Научные чтения им. Н.В. Белова, Нижний Новгород, 2011.

## **Публикации и личный вклад автора**

По материалам диссертации опубликовано 17 печатных работ, из них 3 статьи в ведущих российских и зарубежных журналах, 14 тезисов докладов на конференциях.

Автором выполнены все расчеты, результаты которых вынесены на защиту и перечисленных в разделе “Научная новизна работы”.

Часть работы была выполнена при финансовой поддержке следующих грантов: грант ведущих научных школ РФ 8091.2006.5, инициативные проекты РФФИ 05-05-64721а и 09-05-00403а.

Автор выражает особую благодарность научному руководителю академику РАН, доктору д.х.н., проф. В.С. Урусову.

Автор выражает благодарность д.х.н. доц. Н.Н. Еремину, к.х.н. Т.Г. Петровой за помощь в проведении расчетов. Автор благодарит к.ф.-м.н. Гречановского А.Е. (Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семеново НАН Украины) и коллектив кафедры кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ за ценное обсуждение результатов данной диссертационной работы.

## Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных результатов и выводов, списка литературы, изложенных на 150 страницах. Диссертация содержит 31 рисунок, 21 таблицу и список литературы из 130 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### Введение

Во введении диссертационной работы приводится обоснование актуальности темы исследования, сформулированы цели работы, описана научная новизна и значимость работы, сформулированы положения, выносимые на защиту, приведены обстоятельства апробации работы.

### Глава 1

Первая глава диссертации содержит описание метода атомистических парных потенциалов. Даются теоретические основы данного метода. Основным принципом данного метода является поиск минимума энергии решетки кристалла. Описываются особенности моделирования в ионном приближении. Основным выражением, описывающим ионное парное взаимодействие, является потенциал Букингема [1], который можно представить в следующем виде:

$$V_{ij}(R_{ij}) = Z_i Z_j / R_{ij} + \lambda_{ij} \exp(-R_{ij} / \rho_{ij}) - c_{ij} / R_{ij}^6, \quad (1),$$

где  $Z_i$  и  $Z_j$ , - заряды взаимодействующих ионов,  $R_{ij}$  - расстояние между ионами,  $\lambda$  - предэкспоненциальный множитель перед потенциалом отталкивания,  $c_{ij}$  - силовой параметр Ван-дер-Ваальсова взаимодействия.

В главе описывается модель двух вложенных сфер Мотта-Литтлтона [2], которая использовалась автором работы для моделирования точечных дефектов.

Так как параметры потенциалов уравнения (1) напрямую не измеряются экспериментально, их необходимо получить в ходе оптимизации под известные свойства кристаллов. В главе описаны особенности данной процедуры.

Далее излагаются особенности компьютерной программы GULP [3], которая была использована автором для моделирования методом атомистических парных потенциалов. На данный момент эта программа обладает наибольшим количеством возможностей и является самой распространенной в рамках данного метода.

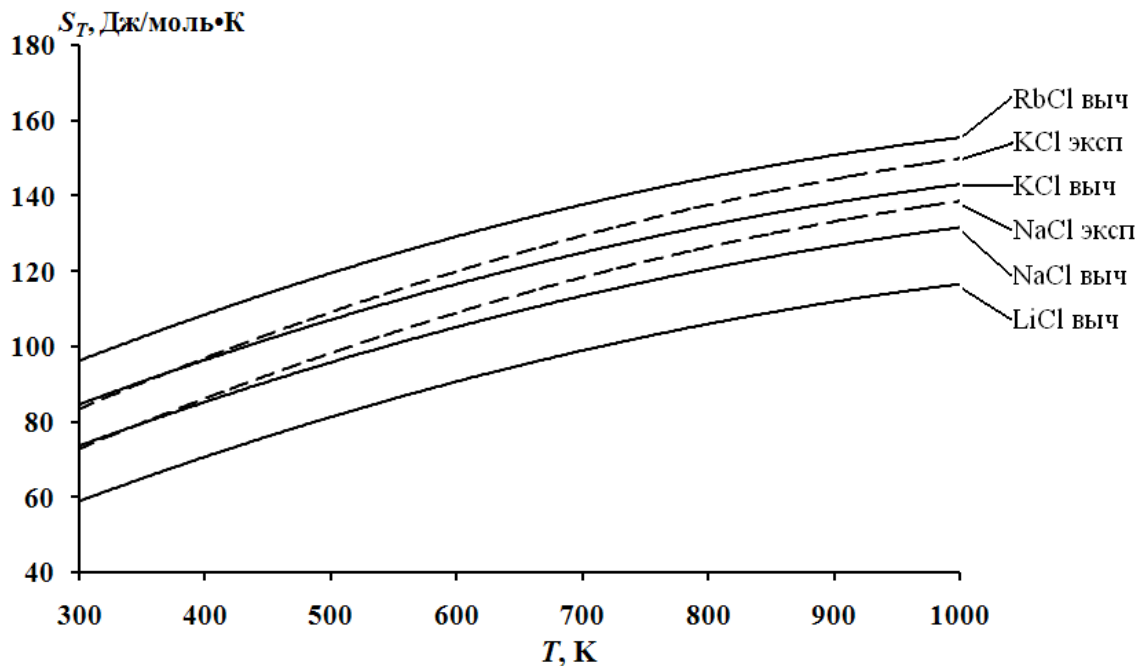
Дается краткое описание программ, использовавшихся для моделирования твердых растворов и их локальной структуры. Программа BINAR [4] использовалась для нахождения атомных конфигураций твердых растворов, отличающихся максимальной степенью беспорядка. Программы Gistogramma [5] и Relax [6] использовались для расчета локальной структуры твердых растворов.

## Глава 2

Во второй главе диссертации дан литературный обзор по моделированию собственных и примесных дефектов в щелочных галогенидах MCl (M=Li, Na, K, Rb) со структурой галита NaCl.

В главе приведены полученные автором результаты по оптимизации параметров потенциалов данных щелочных галогенидов. Оптимизация параметров потенциала Букингема для взаимодействия  $M^+-Cl^-$  и  $Cl^-Cl^-$  происходила под известные экспериментальные данные: параметры  $a$  и объем  $V$  элементарной ячейки, упругие константы  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  и  $C_{44}$  и модуль упругости  $K$ , колебательную энтропию  $S_T$ , изохорную теплоемкость  $C_V$  чистых кристаллов MCl (M = Li, Na, K, Rb). Степень ионности связи принималась равной 1.0. Для более точного описания термодинамических свойств NaCl и KCl использовалась оболочечная модель для анионов  $Cl^-$ . В результате моделирования получено хорошее согласие перечисленных выше структурных, упругих и термодинамических свойств щелочных галогенидов с экспериментальными данными.

На рис. 1 приведены результаты расчета колебательной энтропии  $S_T$  щелочных галогенидов в температурном диапазоне от 300 до 1100 К. Видно, что вычисленные зависимости для NaCl и KCl отклоняются от экспериментальных данных [7] на равные величины, и поэтому данные отклонения не влияют на расчет свойств смешения. Также были рассчитаны зависимости изохорной теплоемкости  $C_V$  от температуры  $T$ , которые имеют удовлетворительное согласие с экспериментальными данными.



**Рис. 1.** Сравнение зависимостей энтропии  $S_T$  от температуры  $T$ , вычисленных в ходе моделирования (сплошные линии) и полученных экспериментально [7] (пунктирные линии) для щелочных галогенидов.

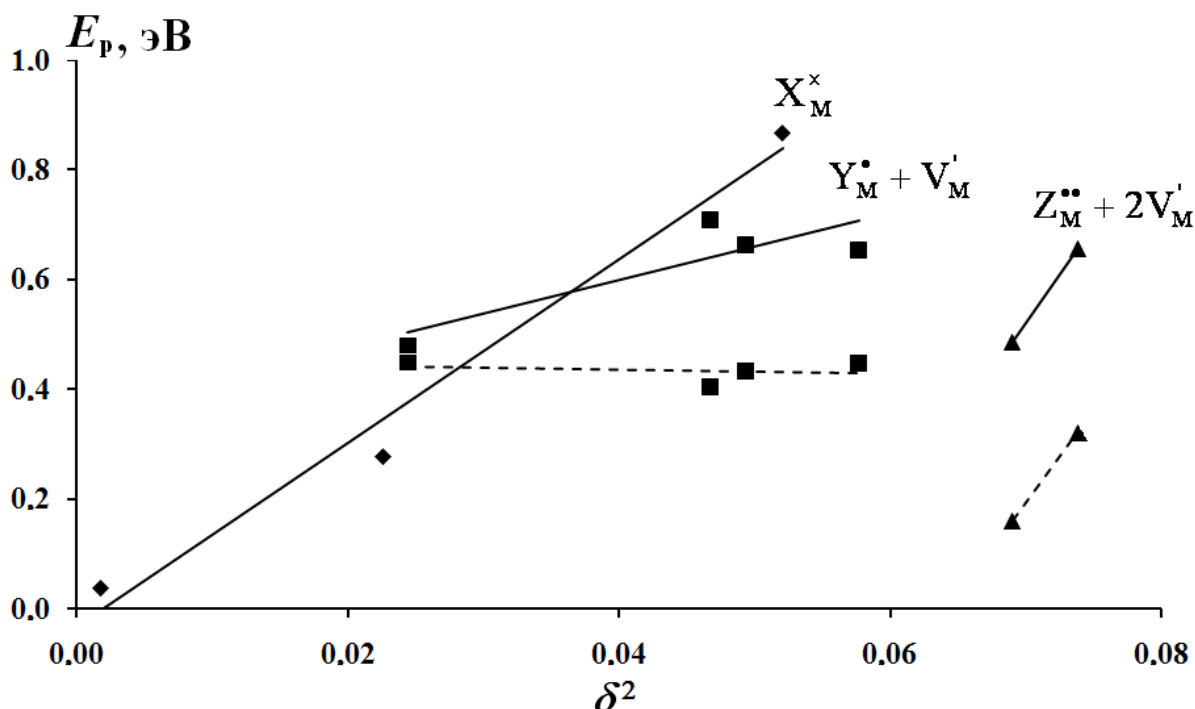
Таким образом, выбранная модель была оптимизирована для последующего моделирования дефектов и твердых растворов исследуемых щелочных галогенидов.

Далее в главе описываются результаты моделирования собственных точечных дефектов в  $MCl$  ( $M = Li, Na, K, Rb$ ). Моделирование было проведено с использованием параметров потенциалов, описанных в первой части главы. С помощью модели Мотта-Литтлтона вычислены энергии образования собственных дефектов - вакансий и интерстиций катионов и анионов. По этим данным вычислены энергии образования анионных и катионных дефектов Френкеля и дефектов Шоттки в этих кристаллах. Результаты расчетов показывают, что при низких температурах образование изолированных интерстиций энергетически более выгодно, чем вакансий. Катионные дефекты Френкеля оказываются более вероятными по сравнению с анионными. Дефект Шоттки, согласно расчетам, является наиболее вероятным типом собственных дефектов.

Далее приведены результаты моделирования примесных точечных дефектов в изучаемых щелочных галогенидах. С помощью модели Мотта-Литтлтона проведено моделирование образования точечных примесных дефектов одновалентных  $X^+$  ( $X = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+$ ), двухвалентных  $Y^{2+}$  ( $Y = Ca^{2+}, Cr^{2+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}$ ) и трехвалентных  $Z^{3+}$  ( $Z = Cr^{3+}, Fe^{3+}$ ) катионов в  $MCl$  ( $M = Li, Na, K, Rb$ ). Потенциалы взаимодействия  $Y^{2+}-Cl^-$  и  $Z^{3+}-Cl^-$  были получены оптимизацией структурных и энергетических свойств соответствующих хлоридов, при этом потенциал  $Cl^-—Cl^-$



оставался таким же, как при моделировании щелочных галогенидов  $MCl$ . Энергии растворения примесей  $E_p$  были найдены с учетом энергий образования примесных дефектов и энергий решеток хлоридов. Учтено, что вхождение гетеровалентных примесей (двух- и трехвалентных катионов  $Y_M^\bullet$  и  $Z_M^{\bullet\bullet}$ ) в кристалл  $MCl$  компенсируется с помощью катионных вакансий  $V_M'$ . На рис. 2 (сплошные линии) показаны зависимости энергий растворения катионных примесей в  $RbCl$  от квадрата разности ионных радиусов иона-хозяина  $M=Rb^+$  и примеси  $C(X, Y, Z)$   $\delta^2 = [(r_C - r_M)/r_M]^2$ . Можно видеть, что различные примеси образуют разные по углам наклона, но близкие к линейным зависимости, характеризующие энергетику соответствующих процессов изоморфного вхождения примесей в ионный кристалл.



**Рис. 2.** Зависимости энергий растворения  $E_p$  одновалентных  $X^+$  (ромбы), двухвалентных  $Y^{2+}$  (квадраты) и трехвалентных  $Z^{3+}$  (треугольники) примесей в  $RbCl$  от параметра  $\delta^2$ . Сплошные линии показывают результаты расчета на основе энергий одиночных дефектов, пунктирные – результаты расчета с использованием энергий их кластеров.

Для моделирования кластеров дефектов была построена сверхъчейка (4x4x4) с учетверенными параметрами структуры типа  $NaCl$ . При оптимизации структуры, чтобы позволить атомам смещаться из своих идеальных положений, ограничения по симметрии были сняты. Данным способом были вычислены энергии решетки кристаллов щелочных галогенидов, в сверхъчейках которых была произведена замена атомов, соответствующая электронейтральным кластерам собственных дефектов (дефектов Френкеля и Шоттки) и примесных дефектов (образованных при вхождении двух- и трехвалентных катионов). Дефекты, входящие в состав

кластера, выбирались на расстояниях от 2 до 15 Å друг от друга. Для каждого кластера были найдены энергии связи  $E_{\text{св}} = (U_{\text{MCl}} - U_{\text{MCl}_{\text{кл}}})/N$ , где  $U_{\text{MCl}_{\text{кл}}}$  – энергия решетки, сверхъчейка которой содержит дефектный кластер,  $N$  – число частиц в кластере. Для всех типов кластеров дефектов энергия связи кластера  $E_{\text{св}}$  линейно уменьшается с увеличением расстояния между частицами. Значения энергий связи кластеров усреднены по всем различным расстояниям между частицами в кластере. Средние значения энергий связи кластеров  $E_{\text{св}}$  были прибавлены к соответствующим значениям энергий растворения  $E_{\text{р}}$  двух- и трехвалентных катионов. Полученные уточненные зависимости энергии растворения для RbCl показаны на рис. 2 пунктирными линиями. Восходящее и нисходящее направление зависимостей энергии растворения  $E_{\text{р}}$  для всех четырех щелочных галогенидов согласуется с правилом полярности изоморфизма.

### Глава 3

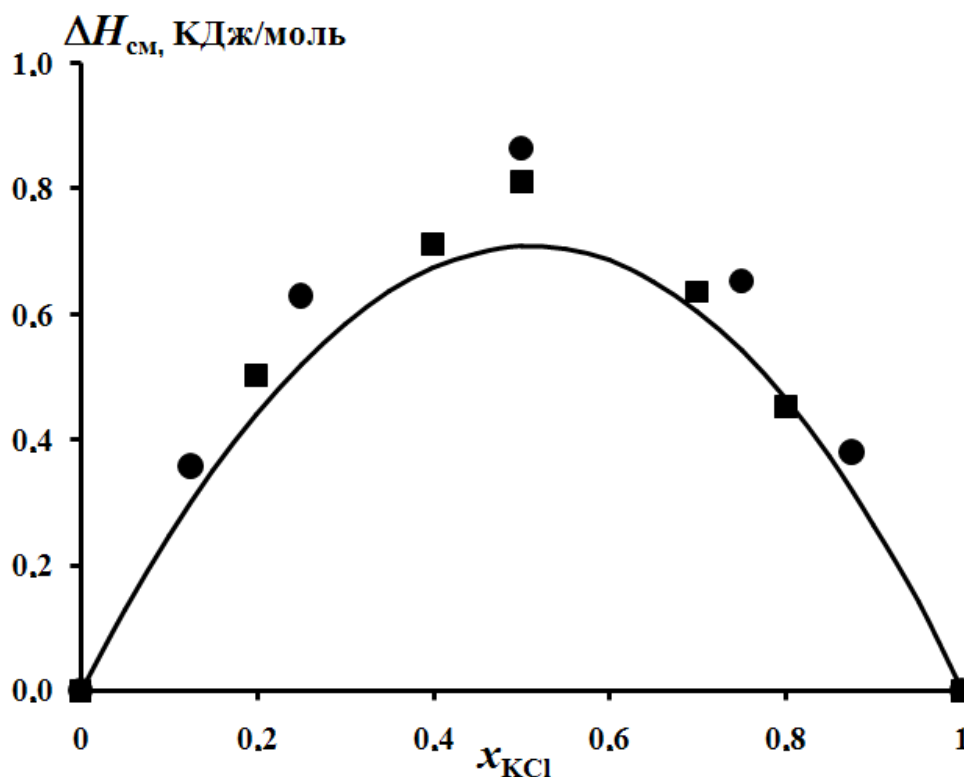
В третьей главе диссертации дано краткое изложение феноменологической теории твердых растворов замещения [8]. Данная теория базируется на атомистическом представлении о строении кристаллического вещества, позволяет вычислять свойства смешения твердых растворов на основе свойств их чистых компонентов.

В главе приведен литературный обзор по экспериментальному и теоретическому изучению твердых растворов  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Cl}$  и  $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{Cl}$ .

Далее приведены полученные автором результаты по моделированию свойств смешения данных твердых растворов. Для расчетов структур и энергии твердых растворов использовалась сверхъчейка (4x4x4) с учетверенными параметрами структуры типа галита. Оптимизация проводилась для следующих составов: при  $x = 0.125, 0.25, 0.50, 0.75$  и  $0.875$ . Максимальная степень неупорядоченности в расположении катионов в сверхъчейках достигалась с помощью программы BINAR. В результате оптимизации получены значения энергии решетки  $U_{\text{ТВ р-ра}}$ . По этим данным, а также по значениям соответствующих свойств чистых компонентов твердых растворов, были вычислены значения энтальпии смешения  $\Delta H_{\text{см}} = U_{\text{ТВ р-ра}} - U_1x_1 - U_2x_2$ , где  $U_1$  и  $U_2$ ,  $x_1$  и  $x_2$  – энергии решетки и мольные доли крайних членов твердого раствора.

Из рис. 3 видно, что значения  $\Delta H_{\text{см}}$  твердого раствора  $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{Cl}$ , полученные в ходе атомистического моделирования, превосходят значения  $\Delta H_{\text{см}}$ , рассчитанные по феноменологической теории, и хорошо согласуются с экспериментальными данными [9]. Для

твердых растворов  $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Cl}$  и  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Cl}$  значения энтальпии смешения, вычисленные в ходе моделирования, также располагаются выше, нежели расчеты по феноменологической теории. Результаты моделирования для системы  $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Cl}$  хорошо согласуются с экспериментальными данными [10].



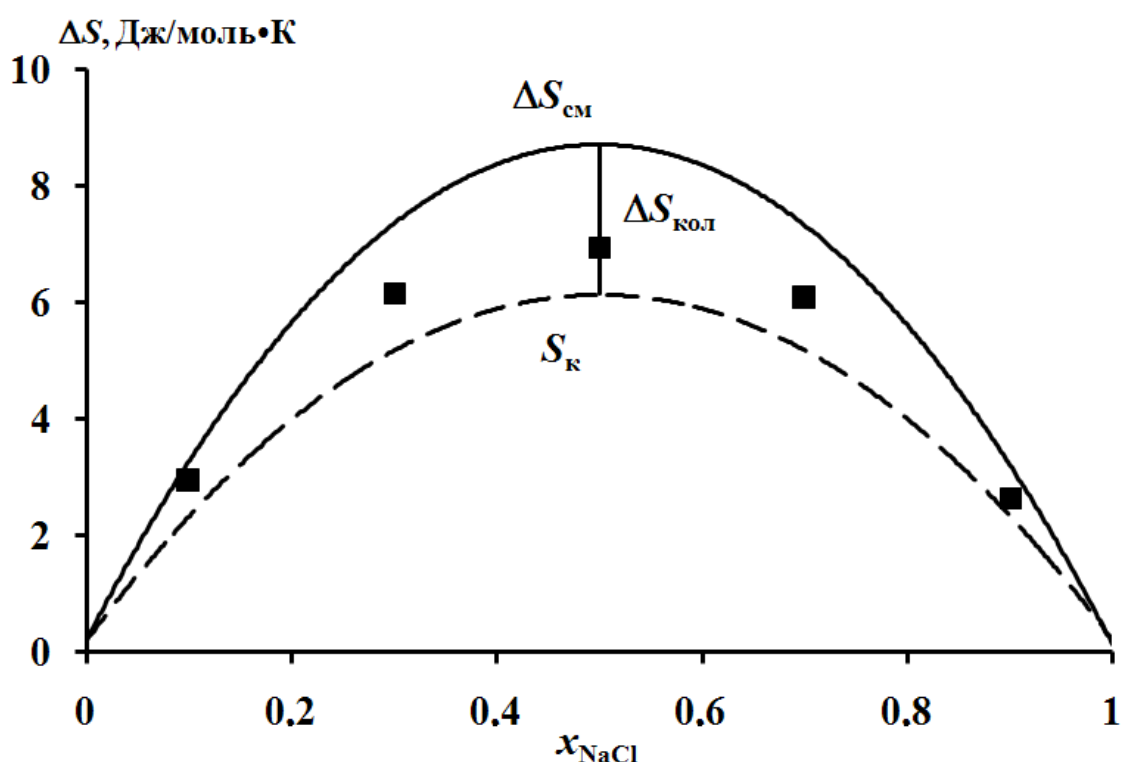
**Рис. 3.** Сравнение зависимостей энтальпии смешения  $\Delta H_{\text{см}}$  твердого раствора  $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{Cl}$  от его состава, полученных в ходе атомистического моделирования (круги) и рассчитанных по феноменологической теории (сплошная линия) с экспериментальными данными [9] (квадраты).

На основе значений энтальпии смешения для изучаемых твердых растворов во всем диапазоне составов были найдены значения параметра взаимодействия Маргулеса  $Q = \Delta H_{\text{см}} / x_1 x_2$ . Данные значения имеют отрицательное отклонение от аддитивности параметров взаимодействия, соответствующим крайним членам твердого раствора  $Q_1$  ( $x = 1$ ) и  $Q_2$  ( $x = 0$ ), равным энергиям растворения одновалентных примесей  $X^+$  в  $\text{MCl}$ .

Для изучаемых твердых растворов была найдена энтропия смешения  $\Delta S_{\text{см}}$ , которая является суммой колебательной энтропии смешения  $\Delta S_{\text{T}}$  и конфигурационной энтропии  $S_{\text{к}}$ . Колебательная энтропия смешения является отклонением энтропии твердого раствора от аддитивности энтропий крайних членов твердого раствора. Конфигурационная энтропия твердых растворов была рассчитана по формуле  $S_{\text{к}} = -kN[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]$ .

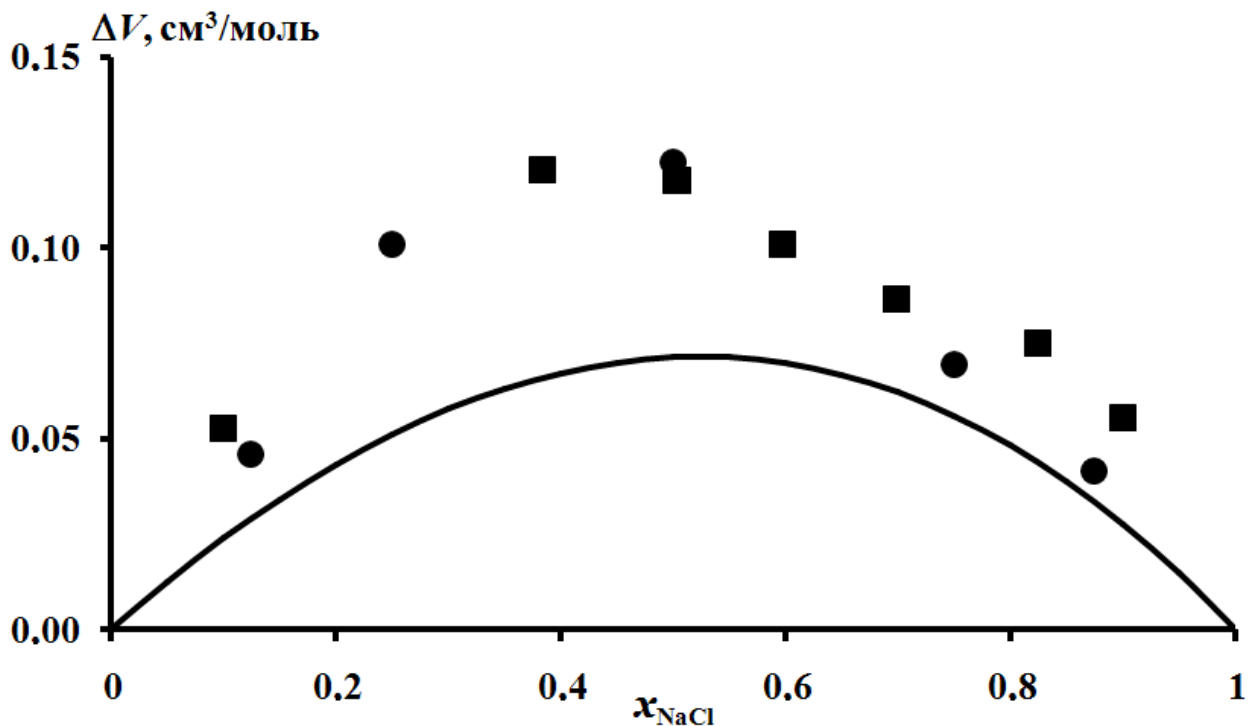
На рис. 4 показана зависимость вычисленных значений энтропии смешения  $\Delta S_{\text{см}}$  твердого раствора  $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Cl}$  от его состава в сравнении с экспериментальными данными [11]. Вычисленные значения находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными. Пунктирной линией на графике показана конфигурационный вклад  $S_{\text{к}}$ , а вертикальной линией – колебательный вклад  $\Delta S_{\text{кол}}$  в энтропию смешения  $\Delta S_{\text{см}}$  данного твердого раствора.

Вычисленные значения  $\Delta S_{\text{см}}$  для  $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{Cl}$  с хорошей точностью согласуются с экспериментальными данными [11]. Важным результатом вычислений является независимость значений колебательной энтропии смешения  $\Delta S_{\text{кол}}$  от температуры  $T$  для всех трех систем.



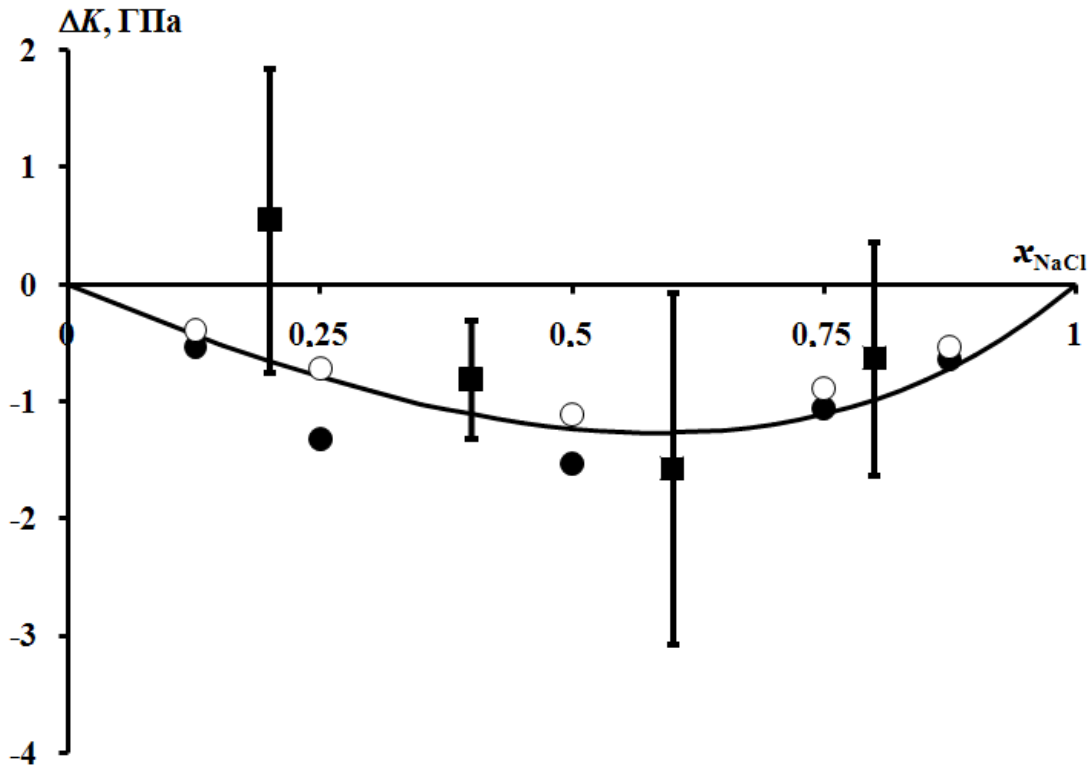
**Рис. 4.** Сравнение зависимостей энтропии смешения  $\Delta S_{\text{см}}$  от состава твердого раствора  $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Cl}$ , полученных в ходе моделирования (сплошная линия) с экспериментальными данными [11]. Зависимость конфигурационной энтропии  $S_{\text{к}}$  показана пунктирной линией, а вертикальной линией – величина колебательного вклада  $\Delta S_{\text{кол}}$ .

Для всех трех твердых растворов были вычислены отклонения объема элементарной ячейки  $\Delta V$  от аддитивности. Из рис. 5. видно, что отклонения объема элементарной ячейки  $\Delta V$  твердого раствора  $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Cl}$  от правила Ретгерса, полученные в ходе моделирования, с хорошей точностью согласуются с экспериментальными данными [12] и несколько превосходят значения, вычисленные по феноменологической теории.



**Рис. 5.** Отклонения объема элементарной ячейки  $\Delta V$  твердого раствора  $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Cl}$  от правила Ретгерса, полученные в ходе расчетов, в сравнении с экспериментальными данными [12] и расчетами по феноменологической теорией (сплошная линия).

Для всех трех твердых растворов были вычислены отклонения модуля упругости  $\Delta K$  от аддитивности. Кроме того, впервые для моделирования твердых растворов проведены расчеты отклонения модуля сдвига от аддитивности  $\Delta\mu$ . Из рис. 6 видно, что вычисленные в ходе моделирования отклонения  $\Delta K$  от аддитивности твердого раствора  $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Cl}$  [13] находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными и расчетами по феноменологической теории. Отклонения модуля сдвига  $\Delta\mu$  от аддитивности меньше по абсолютной величине, чем отклонения модуля упругости  $\Delta K$  для всех трех твердых растворов.

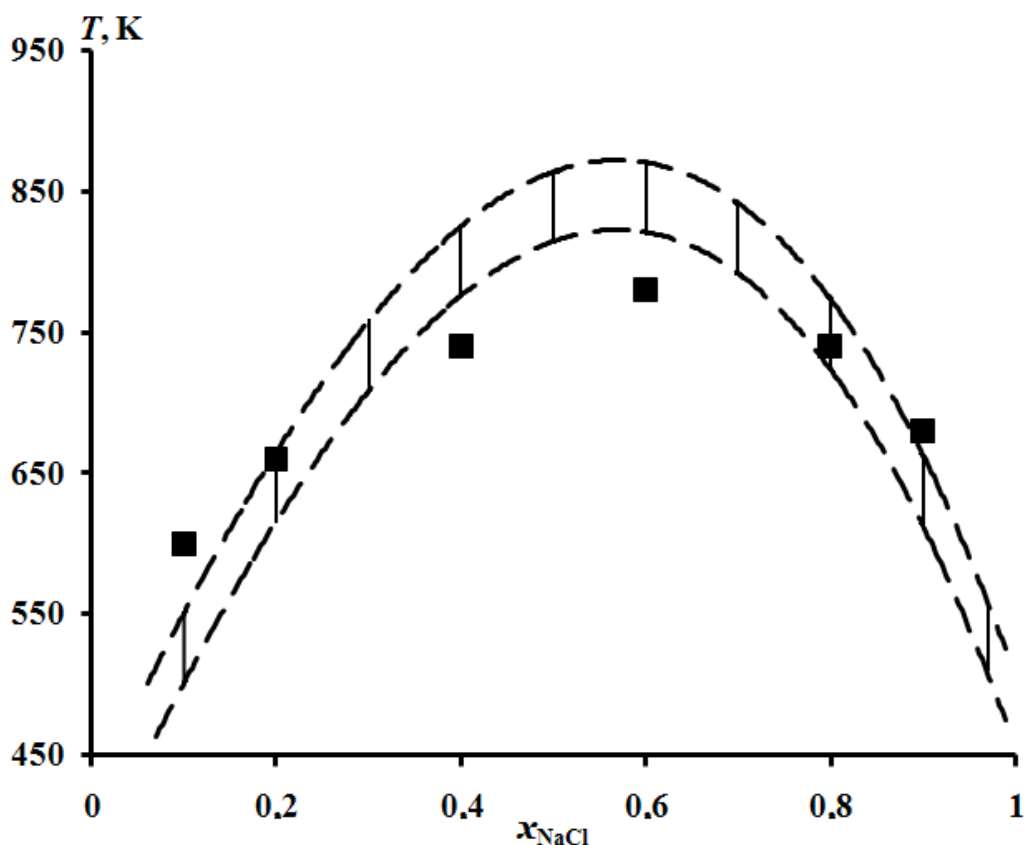


**Рис. 6.** Отклонения модуля упругости  $\Delta K$  от аддитивности твердого раствора  $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Cl}$ , вычисленные в ходе моделирования (круги) в сравнении с экспериментальными данными [13] (квадраты) и расчетами по феноменологической теории (сплошные линии). Белые круги показывают отклонения модуля сдвига от аддитивности  $\Delta\mu$ .

Для трех твердых растворов рассчитана свободная энергия Гиббса  $\Delta G_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - T\Delta S_{\text{см}}$ . Построены температурные зависимости энергии Гиббса  $\Delta G_{\text{см}}$  от состава бинарных твердых растворов и проведена аппроксимация полученных значений степенной функцией шестого порядка. Для твердых растворов  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Cl}$  и  $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Cl}$  зависимости энергии Гиббса от  $x$  для различных температур исследованы по составу на минимум. Минимумы функции соответствуют точкам распада твердого раствора. На основании такого анализа определены границы полей стабильности твердых растворов.

На рис. 7 видно, что границы стабильности твердого раствора  $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Cl}$  находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными. Критическая температура для твердого раствора  $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Cl}$  составляет  $T_{\text{кр}} = 842$  К при  $x_{\text{NaCl}} = 0.55$ . Критическая температура экспериментальной кривой [10] немного ниже - 780 К.

Критическая температура для твердого раствора  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Cl}$ , согласно вычислениям, составляет  $T_{\text{кр}} = 685$  К при  $x_{\text{LiCl}} = 0.54$ , и располагается на 100-150 К выше значений по экспериментальным данным [14-16], в которых критическая температура варьирует от 512 до 587 К.

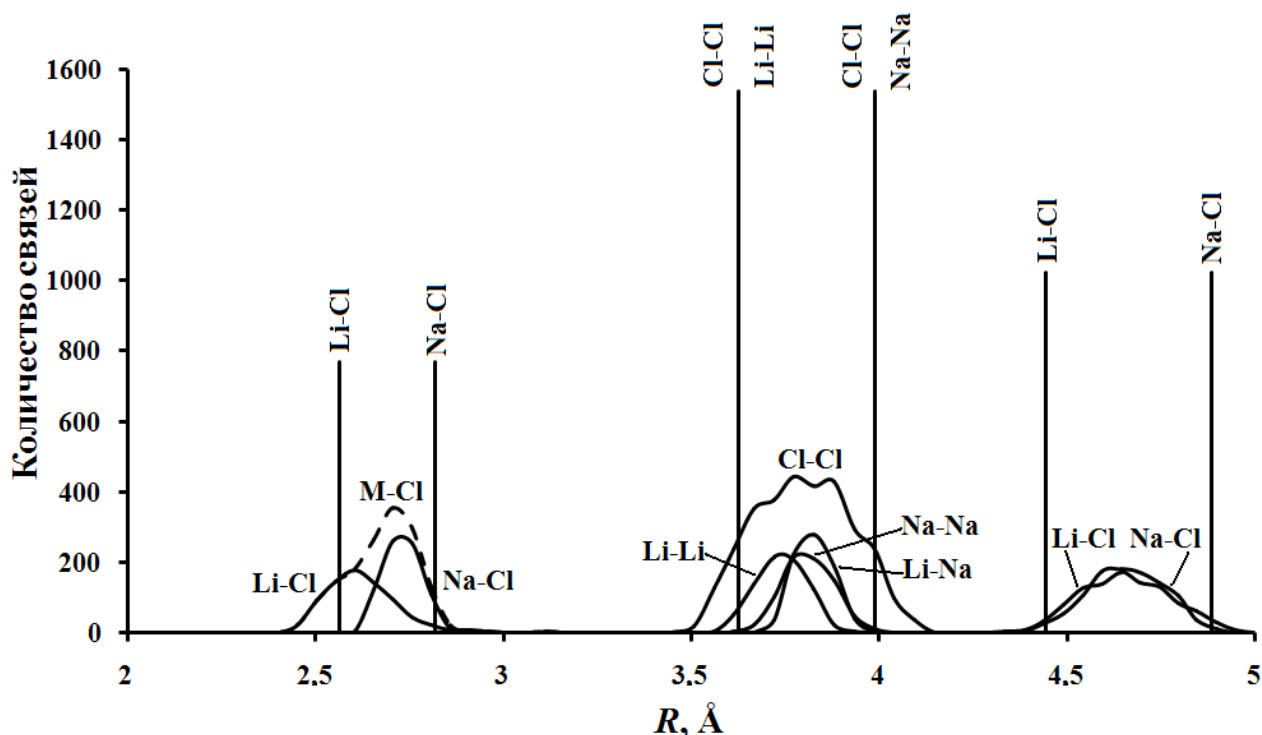


**Рис. 7.** Сопоставление сольвуса твердого раствора NaCl-KCl, построенного по результатам моделирования, с экспериментальными данными [10].

Далее в главе описываются результаты теоретического изучения локальной структуры вычисления эквимольных твердых растворов  $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Cl}$  и  $\text{K}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{Cl}$ . Программа Gistogramma была использована для анализа координат атомов в сверхъячейках  $4 \times 4 \times 4$  твердых растворов, оптимизированных в ходе атомистического моделирования с помощью параметров потенциалов ионной модели.

На рис. 8 представлен анализ межатомных расстояний катион-катион, анион-анион, катион-анион твердого раствора  $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Cl}$ . Из рисунка видно, что дисперсия межатомного расстояния Cl – Cl намного выше дисперсии расстояний Li – Cl и Na – Cl. Это значит, что именно анионы значительно смещаются из своих регулярных позиций, что находится в согласии с феноменологической теорией. Наибольшее количество расстояний M – Cl для первой координационной сферы соответствует среднему арифметическому расстояний Li – Cl и Na – Cl в LiCl и NaCl. Феноменологическая модель не учитывает смещений атомов металла, считается, что искажения происходят только в анионной подрешетке. Однако, как можно заметить на рис. 8, атомы металла, хоть и менее значительно, но все же смещаются из своих идеальных положений. Помимо этого, наблюдается различие в дисперсии первой и второй координационной сферы

вокруг атомов М. Значения межатомных расстояний Li – Cl для значительно увеличиваются по сравнению с этим расстоянием в чистом кристалле, в то время как межатомные расстояния Na – Cl уменьшаются значительно меньше. Это объясняется с помощью правила полярности изоморфизма.



**Рис. 8.** Частотная диаграмма межатомных расстояний в сверхячейке 4x4x4 твердого раствора  $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Cl}$ .

С помощью программы Relax рассчитаны подвижности  $\omega$  катионов  $\text{M}^+$  и анионов Cl<sup>-</sup>. Подвижность анионов выше подвижности катионов. Кроме того, подвижность катионов меньшего размера выше, чем подвижность катионов более крупного размера.

Для того чтобы оценить релаксацию структуры за счет различных катионных позиций, были вычислены податливости катионов  $c_s$ . Во всех трех случаях структур твердых растворов катионы обладают одинаковой податливостью. То есть их координационное окружение искажается в равной степени, несмотря на их различные подвижности  $\omega$ .

## Глава 4

Четвертая глава диссертации посвящена кристаллохимии перовскитов. Дано описание идеальной структуры перовскита  $\text{ABX}_3$ . Далее описывается наиболее типичный способ искажения структуры перовскита – за счет качания октаэдров  $\text{BX}_6$ . Чаще всего катион типа А меньше аниона



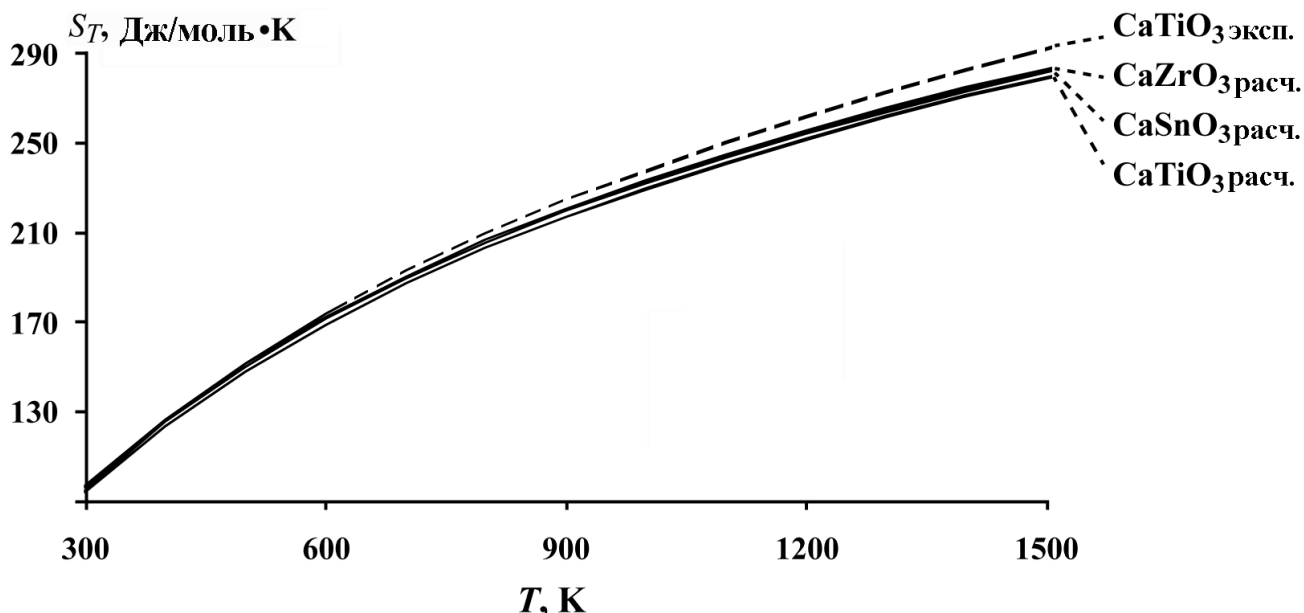
X (в отличие от идеальной структуры перовскита), и радиус  $R_A$  не соответствует размерам кубооктаэдрического полиэдра, и кристаллическая структура искажается. Приводятся наиболее распространенные типы искажения перовскитовой структуры за счет качания октаэдров. Другой способ искажения структуры перовскита – за счет эффекта Яна-Теллера, который имеет место в кристаллах соединений переходных металлов. Описывается кристаллохимия твердых растворов со структурой перовскита. Далее рассказано об уникальных свойствах перовскитов, благодаря которым они имеют широкое практическое применение. Изложены особенности кристаллохимии минералов со структурным типом перовскита, которых насчитывается около 30 видов.

## Глава 5

Пятая глава содержит подробный литературный обзор по моделированию свойств, собственных и примесных дефектов перовскитов в ионном приближении.

Объектом данной части работы является минерал лакргит со структурой перовскита [17]. По составу лакаргит представляет собой тройной твердый раствор  $\text{CaZrO}_3\text{-CaTiO}_3\text{-CaSnO}_3$ . В главе приведены результаты компьютерного моделирования структурных и термодинамических свойств кристаллов с ромбической перовскитовой структурой  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$  и  $\text{CaSnO}_3$ , представляющих собой крайние члены данного твердого раствора. Для расчетов использовался метод атомистических парных потенциалов в ионном приближении. Результаты моделирования структурных свойств находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными и вычислениями других исследователей, в то время как вычисленные значения модулей упругости завышены относительно значений, полученных экспериментально. Вычисленные значения энтропии  $S_{298}$  для комнатной температуры хорошо согласуются с экспериментальными данными для  $\text{CaTiO}_3$  и  $\text{CaZrO}_3$ .

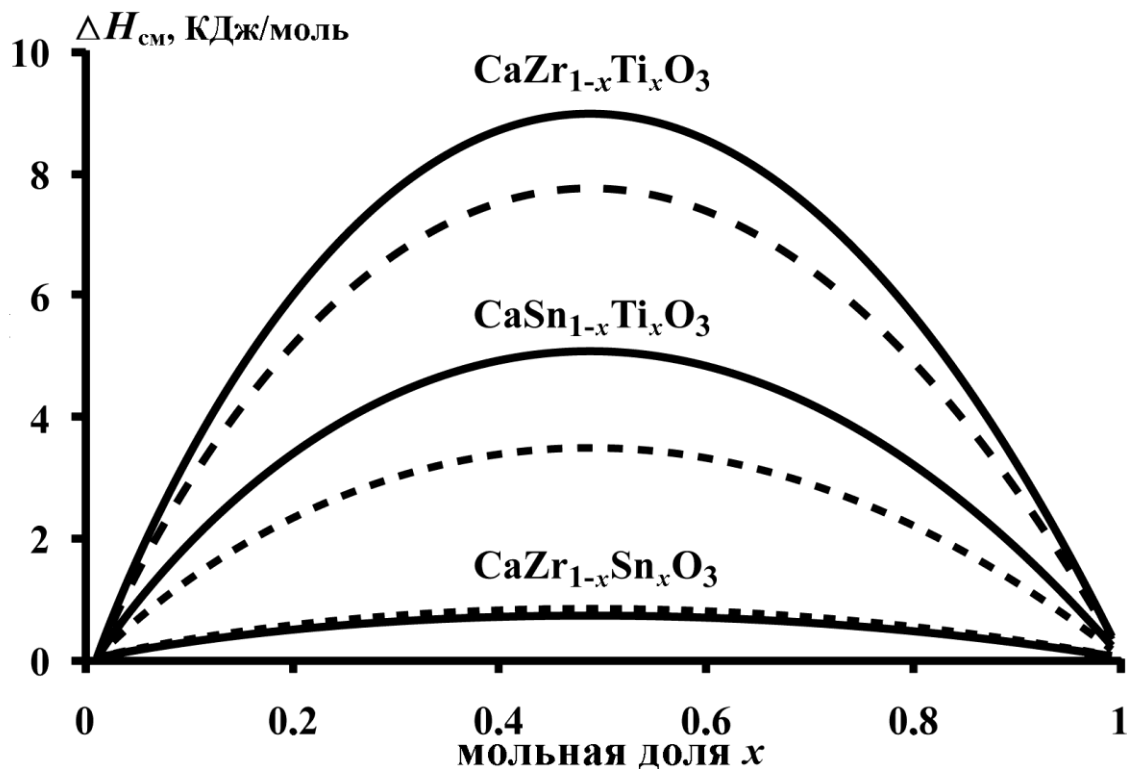
Впервые для этих трех перовскитов проведен расчет энтропии  $S_T$  в температурном диапазоне 300 - 1800 К. На рис. 9 приведены полученные зависимости  $S_T$  от температуры  $T$ . Среднее расхождение между рассчитанными значениями и имеющимися экспериментальными данными [7] составляет около 0.3% при 300 К. Расхождение увеличивается с возрастанием температуры, тем не менее, максимальное различие рассчитанных и экспериментальных значений составляет 5.9% при  $T=1500$  К.



**Рис. 9.** Температурная зависимость энтропии  $S_T$   $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{CaSnO}_3$  и  $\text{CaZrO}_3$ . Сплошные линии – результат расчета, пунктирная линия – экспериментальные данные для  $\text{CaTiO}_3$  [7].

С помощью метода Мотта-Литтлтона были вычислены энергии образования изолированных собственных точечных дефектов в этих кристаллах. Для всех трех перовскитовых структур наиболее энергетически выгодным является Ca-O дефект Шоттки.

С помощью метода Мотта-Литтлтона вычислены энергии нейтральных примесных дефектов при изовалентном вхождении четырехвалентных ионов ( $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Hf}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ) в  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$  и  $\text{CaSnO}_3$ . На основе этих данных были вычислены энергии параметры Маргулеса  $Q_x = E(M_B) + U_{\text{ABO}_3} - U_{\text{AMO}_3}$ , где  $U_{\text{ABO}_3}$  и  $U_{\text{CaMO}_3}$  являются энергиями решеток соответствующих кристаллов. Параметры Маргулеса были использованы при расчете энтальпий смешения твердых растворов  $\text{CaZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ,  $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  и  $\text{CaSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  с помощью модели регулярного раствора по формуле  $\Delta H = x_1 x_2 (x_2 Q_1 + x_1 Q_2)$ , где  $x_1$  и  $x_2$  – мольные доли компонентов твердого раствора,  $Q_1$  и  $Q_2$  – соответствующие параметры Маргулеса крайних членов твердых растворов. Рис. 10 показывает хорошее согласие результатов данного расчета энтальпии смешения  $\Delta H_{\text{см}}$  с вычислениями по феноменологической теории.



**Рис. 10.** Энтальпии смешения твердых растворов  $\text{CaZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ,  $\text{CaSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ,  $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ . Сплошные линии показывают результаты атомистического моделирования, пунктирные линии – расчеты на основе феноменологической теории.

На основе этой информации была проведена оценка стабильности изучаемых твердых растворов. По этим данным, критическая температура распада в системе  $\text{CaZrO}_3$ - $\text{CaTiO}_3$  может быть не выше 1850 К, для системы  $\text{CaSnO}_3$  -  $\text{CaTiO}_3$   $T_{\text{кр}} < 850$  К и для  $\text{CaZrO}_3$  -  $\text{CaSnO}_3$   $T_{\text{кр}} < 200$  К. Это означает, что система  $\text{CaZrO}_3$  -  $\text{CaSnO}_3$  может образовывать протяженные твердые растворы при всех температурах выше комнатной, а в других двух системах происходит распад твердого раствора ниже критической температуры. Однако пределы взаимного растворения могут быть значительно увеличены в тройной и более сложной системе, к которой и принадлежит минерал лакаргиит [17].

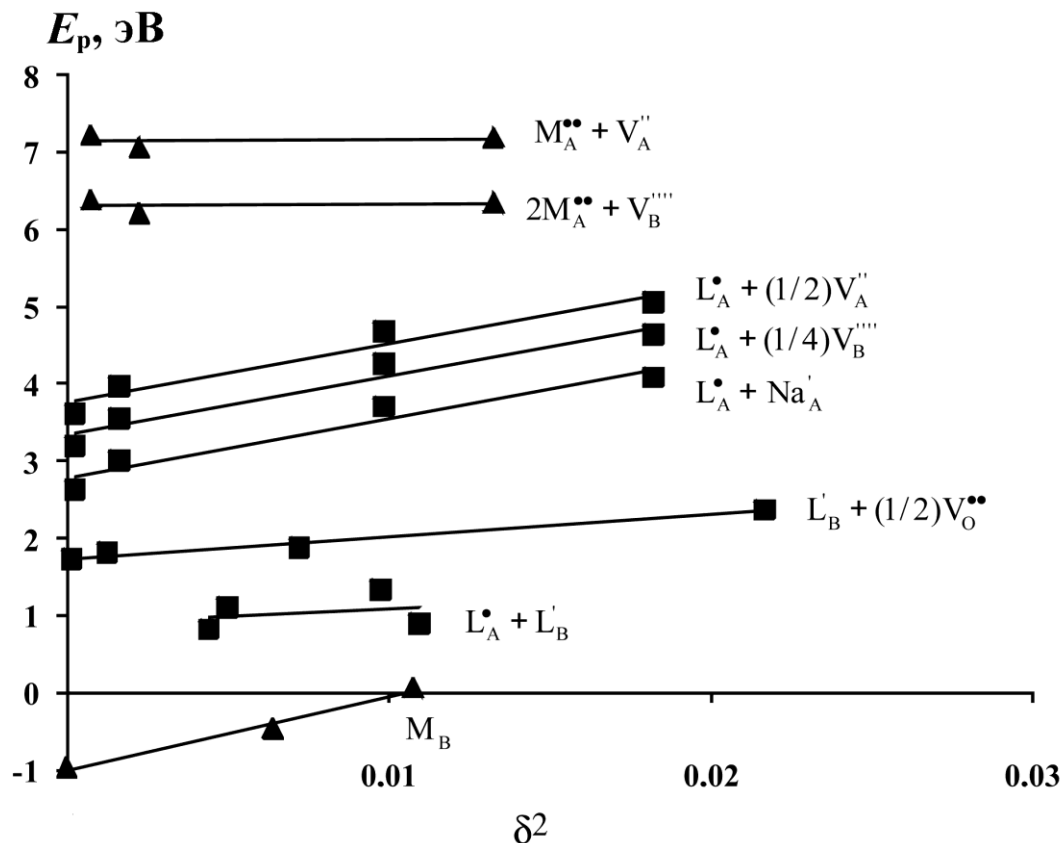
Проведено моделирование вхождения изолированных трехвалентных ( $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ) и четырехвалентных ( $\text{Hf}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ) примесей в позиции А и В ( $A = \text{Ca}$ ,  $X = \text{Zr}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Sn}$ ) для всех трех перовскитов. Рассматривались различные варианты замещения.

Принималось, что трехвалентные  $L^{3+}$  ( $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ) и четырехвалентные примесные катионы  $M^{4+}$  ( $\text{Hf}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ) входят в решетку перовскитов  $\text{ABO}_3$  при замещении ионов в позициях  $A^{2+}$  или в позиции  $B^{4+}$  структуры. Компенсация избыточного отрицательного заряда в позиции В при замещении ионом  $L^{3+}$  рассматривалась за счет образования вдвое меньшего количества кислородных вакансий  $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ . В случае возникновения избыточного

положительного заряда в позиции А была принята в рассмотрение компенсация катионными вакансиями  $V_A''$  и  $V_B''''$  в необходимых пропорциях. Четырехвалентные примесные катионы входят в позиции В без какой-либо компенсации заряда. Также были рассмотрены случаи одновременного вхождения иона  $Na^+$  и трехвалентного иона в позицию А, а также одновременное вхождение трехвалентных примесей в позиции А и В структуры.

На рис. 11 представлены результаты расчета энергий растворения примесных катионов в  $CaZrO_3$ . Из рисунка видно, что наиболее низкие значения энергии растворения трехвалентных примесных ионов соответствуют случаям их вхождения в В-позицию структуры перовскита, а также их одновременному вхождению в А- и В-позиции структуры. Следовательно, данные процессы предполагаются наиболее энергетически выгодными. Наиболее вероятный способ вхождения трехвалентных примесей в А-позицию структуры осуществляется за счет замещения ионом  $Na^+$  иона в позиции А. Данный способ компенсации широко распространен в природных процессах. Способ компенсации избыточного положительного заряда в позиции А за счет образования вакансий, согласно вычислениям, оказался менее выгодным. Энергии растворения  $E_p$  хорошо коррелируют с расхождением размеров примесного иона и иона кристалла-хозяина  $Ca^{2+}$  или  $B^{4+}$ , выраженным с помощью параметра  $\delta^2$ .

Наиболее вероятным путем вхождения четырехвалентных ионов  $M^{4+}$  является изовалентное замещение иона  $B^{4+}$ . Их вхождение в позицию А за счет компенсации заряда с помощью вакансий  $V_B''''$  и  $V_A''$  оказывается намного менее выгодным. Согласно проведенным вычислениям, энергии растворения при замещении  $M \rightarrow B$  оказываются в прямой зависимости от расхождения в размерах ионных радиусов  $\delta^2$ . Однако энергии замещения ионов Са ионами  $M^{4+}$  имеют отрицательную зависимость от различия в размерах ионов.



**Рис. 11.** Энергии растворения трехвалентных (квадраты) и четырехвалентных (треугольники) примесных ионов в решетках кристаллов  $\text{CaZrO}_3$  как функции размерного параметра  $\delta^2$ .

Как может быть видно на рис. 11, зависимости  $E_p(\delta^2)$  для изовалентного вхождения  $M^{4+} \rightarrow B^{4+}$  не приходят в 0 для  $\delta = 0$ , значения энергии  $E_p(\delta = 0)$  составляют около -0.5-1.0 эВ. Данное несоответствие может быть связано с отсутствием учета энергетических затрат при структурном переходе оксидов  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{UO}_2$  и  $\text{ThO}_2$  из структуры типа флюорита с КЧ=8 к КЧ=6 в конечной структуре перовскита.

### Основные результаты и выводы

1. Проведено моделирование свойств щелочных галогенидов  $\text{MCl}$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ) в рамках ионной модели. Результаты показывают хорошее согласие с экспериментальными данными.
2. Вычислены энергии образования собственных точечных дефектов и энергии растворения примесных катионов в  $\text{MCl}$ . Проведено моделирование кластеров собственных и примесных дефектов в  $\text{MCl}$ . Рассчитаны энергии связи дефектов в кластерах, уточняющие значения энергий растворения примесей.

3. Рассчитаны свойства смешения твердых растворов  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Cl}$  и  $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{Cl}$ . Результаты расчетов имеют хорошее согласие с экспериментальными данными и согласуются с выполненными расчетами по феноменологической теории твердых растворов.
4. Изучены основные характеристики локальной структуры эквимольных твердых растворов  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Cl}$ ,  $\text{K}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{Cl}$ ,  $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Cl}$ . Анионы в целом сильнее смещаются со своих идеальных позиций, чем катионы, а крупные катионы - сильнее, чем катионы меньшего радиуса.
5. Проведено моделирование структурных, упругих и термодинамических свойств  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$  и  $\text{CaSnO}_3$  в рамках ионной модели. Результаты расчетов находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Рассчитаны энергии образования собственных точечных дефектов и энергии растворения примесных катионов в  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$  и  $\text{CaSnO}_3$ . Результаты находятся в согласии с представлениями феноменологической теории.

#### Цитируемая литература

1. Buckingham R.A. The Classical Equation of State of Gaseous Helium, Neon and Argon // Proc. Royal Soc. London A. 1938. V. 168. No 933. P. 264–283.
2. Mott N. F., Littleton M.J. Conduction in polar crystals. I. Electrolytic conduction in solid salts // Trans. Faraday Soc. 1938. V. 34. P. 485–499.
3. Gale J.D., Rohl A.L. The general lattice utility program (GULP) // Mol. Simul. 2003. V. 29. No 5. P. 291–341.
4. Еремин Н.Н., Деянов Р.З., Урусов В.С. Выбор сверхъячейки с оптимальной атомной конфигурацией при моделировании неупорядоченных твердых растворов // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34. № 1. С. 9-18.
5. Еремин Н.Н., Деянов Р.З., Урусов В.С. Gistogramma - Программа анализа локальной структуры твердого раствора. Описание программы // Москва: МГУ, Геологический ф-т, препринт кафедры кристаллографии, 2007, 12 стр. Электронная версия - [http://cryst.geol.msu.ru/odss/manual\\_g.pdf](http://cryst.geol.msu.ru/odss/manual_g.pdf)

6. Еремин Н.Н., Деянов Р.З., Урусов В.С. Relax- Программа оценки подвижности атомов и податливости позиций в структуре. Описание программы. // Москва: МГУ, Геологический ф-т, препринт кафедры кристаллографии, 2007, 17 стр. Электронная версия - [http://cryst.geol.msu.ru/odss/manual\\_r.pdf](http://cryst.geol.msu.ru/odss/manual_r.pdf)
7. Robie R.A., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 Bar (105 Pascals) pressure and at higher temperatures. // Washington: U. S. Government Printing Office. U. S. Geological Survey Bulletin. 1995. No. 2131, 461 PP.
8. Urusov V.S. The phenomenological theory of solid solutions // In: «Solid solutions in silicate and oxide systems». Budapest: EMU Notes in Mineralogy, Eotvos University. 2001. V. 3. P. 121–153.
9. Иванкина М.С. Зависимость теплоты образования твердых растворов щелочногалоидных солей от их состава. // Изв. ВУЗов серия физ. 1958. № 3, С. 165.
10. Barrett W.T., Wallace W.E. Studies of NaCl – KCl solid solutions. I. Heats of formation, lattice spacings, densities, Shottky defects and mutual solubilities // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V.76. P.366-369.
11. Barrett W.T., Wallace W.E. Studies of NaCl-KCl solid solutions. II. Experimental entropies of formation and a comparison of certain thermodynamic properties with values calculated from Wasastjerna's theory // J. Amer. Chem. Soc., 1954, V. 76.
12. Walker D., Verma P.K., Cranswick L.M.D., Jones R.L., Clark S.M., Buhre S. Halite-sylvite thermoconsolution // American Mineralogist. 2005. V. 90. P.229-239.
13. Walker D., Verma P.K., Cranswick L.M.D., Jones R.L., Clark S.M., Buhre S. Halite-sylvite thermoelasticity // American Mineralogist. 2004. V.89. P. 204-210.
14. Zhemchuzhnyi S., Rambach F. // Z. Anorg. Chem. 1910. V. 65. P. 403.
15. Schaefer W. // Neues Jahrb. Mineral. Geol. Palaeontol. Abh. Abt. A. 1920. V. 43 P. 132.
16. Sangster J., Pelton A.D. Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of the 70 Binary Alkali Halide Systems Having Common Ions // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1987. V. 16. P. 509.
17. Galuskin E.V., Gazeev V.M., Armbruster Th., Zadov A.E., Galuskina I.O., Pertsev N.N., Dzierzanowski P., Kadiyski M., Gurbanov A.G., Wrzalik R., Winiarski A. Lakargiite CaZrO<sub>3</sub> - a

new mineral of the perovskite group from the North Caucasus, Kabardino-Balkaria, Russia // Amer. Mineral. 2008. V. 93. No 12. P. 1903–1910.

**Основные результаты диссертации изложены в работах:**

- 1. Урусов В.С., Петрова Т.Г., Еремин Н. Н., Леоненко Е.В. Компьютерное моделирование локальной структуры, свойств и стабильности твердого раствора галит NaCl - сильвин KCl // Вестник Московского университета, Сер. 4. 2007. №2 С. 58-63.**
- 2. Урусов В.С., Леоненко Е.В. Локальная структура твердого раствора галит-сильвин по данным компьютерного моделирования // Кристаллография, 2008. Т. 53. № 5. С. 796-801.**
- 3. Urusov V.S., Leonenko E.V. Atomistic computer simulation of  $ABO_3$  (A=Ca; B=Zr, Ti, Sn) perovskites: crystal structure, intrinsic point defects and dopant formation // Mineralogical Journal (Ukraine). 2012. Т. 34. № 1. С. 3-11.**

*Тезисы докладов на научных конференциях всероссийского и международного уровня*

4. Урусов В.С., Петрова Т.Г., Еремин Н.Н., Леоненко Е.В. Критерии выбора межатомных потенциалов // Сборник тезисов IV Национальной кристаллохимической конференции. Черноголовка. 2006. С. 203.
5. Урусов В.С., Петрова Т.Г., Еремин Н.Н., Леоненко Е.В. Компьютерное моделирование локальной структуры, свойств и стабильности твердого раствора галит NaCl - сильвин KCl // Сборник тезисов Международной конференции «Спектроскопия и кристаллохимия минералов». Екатеринбург. 2007. С. 40-41.
6. Леоненко Е.В. Корреляция локальной структуры твердого раствора NaCl-KCl с его электростатическими полями по данным компьютерного моделирования // Сборник тезисов XVI Международного совещания по кристаллохимии и рентгенографии минералов. Миасс. 2007. С.72-73.



7. Leonenko E.V., Urusov V.S., Eremin N.N. Computer modelling of local structure, properties and stability of NaCl-KCl solid solution // Abstracts of the XXI IUCr Congress, Osaka. 2008. P. 03.06.25.
8. Леоненко Е.В., Урусов В.С., Еремин Н.Н. Компьютерное моделирование локальной структуры и свойств бинарных твердых растворов // Сборник тезисов IV Всероссийской конференции «Математические исследования в кристаллографии, минералогии и петрографии». Апатиты. 2008. С. 33-37.
9. Леоненко Е.В., Урусов В.С., Еремин Н.Н. Компьютерное моделирование примесных и точечных дефектов в лакаргиите // Сборник тезисов V Национальной кристаллохимической конференции. Казань. 2009. С. 138.
10. Леоненко Е.В., Урусов В.С., Еремин Н.Н. Компьютерное моделирование примесных и точечных дефектов в лакаргиите // Сборник Тезисов Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования». Миасс. 2010. С. 231.
11. Leonenko E.V., Urusov V.S., Eremin N.N. Thermodynamics of mixing in lakargiite solid solution from atomistic model calculations // Сборник тезисов международного семинара «From atomistic calculations to thermodynamic modeling», Frankfurt-am-Main, 2010.
12. Leonenko E.V., Urusov V.S. Atomistic computer simulation of  $\text{CaXO}_3$  ( $X=\text{Zr}, \text{Ti}, \text{Sn}$ ) perovskites: crystal structure, some properties and point defect formation // Сборник тезисов международной конференции «International conference on Solid State Ionics-18», Варшава, 2011.
13. Леоненко Е.В. Атомистическое компьютерное моделирование свойств и точечных дефектов перовскитов  $\text{CaXO}_3$  ( $X=\text{Zr}, \text{Ti}, \text{Sn}$ ) // Сборник тезисов международной конференции «Crystal Chemistry, XRD&Spectroscopy». St. Petersburg. 2011. С. 49-50.
14. Леоненко Е.В., Урусов В.С. Атомистическое моделирование собственных и примесных точечных дефектов в NaCl и KCl // Сборник тезисов XXX Научных чтений им. Н.В. Белова. 2011. С. 135-136.

15. Леоненко Е.В., Урусов В.С., Петрова Т.Г., Еремин Н.Н. Компьютерное моделирование структуры и свойств твердого раствора галит NaCl – сильвин KCl // Сборник тезисов конференции «Ломоносов – 2006». Москва. 2006. С. 74-75.

16. Леоненко Е.В. Свойства смешения, локальная структура и электростатические поля в твердом растворе NaCl-KCl по данным компьютерного моделирования // Сборник тезисов конференции «Ломоносов-2007». Москва. 2007.

17. Урусов В.С., Петрова Т.Г. Еремин Н.Н., Леоненко Е.В. Связь электростатических полей с локальной структурой бинарного твердого раствора по данным компьютерного моделирования // Тезисы конференции «Ломоносовские чтения - 2007». Москва. 2007. Электронная версия - <http://geo.web.ru/db/msg.html?mid=1178466&uri=urusov.html>