

На правах рукописи



Талис Роман Александрович

**КОМПЬЮТЕРНОЕ АТОМИСТИЧЕСКОЕ
МОДЕЛИРОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
ЗАМЕЩЕНИЯ В МИНЕРАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ:
КОРУНД-ГЕМАТИТ-ЭСКОЛАИТ, ШПИНЕЛЬ-
МАГНЕЗИОХРОМИТ, ГРОССУЛЯР-УВАРОВИТ.**

25.00.05 - минералогия, кристаллография

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук**

Москва-2013

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

Научный руководитель: **Еремин Николай Николаевич**
доктор химических наук, профессор, кафедра кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Официальные оппоненты: **Самойлович Михаил Исаакович**
доктор физико-математических наук, профессор, ОАО «Центральный Научно-Исследовательский Технологический Институт» «Техномаш» (ОАО «ЦНИТИ» «Техномаш»), начальник лаборатории наноструктур и фотонных кристаллов.

Аранович Леонид Яковлевич
доктор геолого-минералогических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН), заведующий лабораторией метаморфизма и метасоматизма имени академика Д.С. Коржинского.

Ведущая организация: **Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого (ИГГ УрО РАН)**

Защита состоится «12» апреля 2013 г. в 16⁰⁰ часов в аудитории 415 на заседании диссертационного совета Д.501.002.06 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119234, Москва, Ленинские горы, МГУ, корпус «А», геологический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале Отдела диссертаций Фундаментальной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27).

Автореферат разослан «5» марта 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор геолого-минералогических наук

Киселева И.А.

Актуальность работы:

В свете развития современных технологий компьютерное моделирование играет все большую роль в исследованиях кристаллических структур и свойств минералов, которые, в той или иной степени, являются твердыми растворами [Урусов В.С. (1996)]. В настоящее время компьютерное моделирование, позволяющее изучать структурные, упругие и термодинамические свойства твердых растворов, способно установить ряд важных закономерностей, необходимых как для расширения теоретических знаний, так и для прикладных задач материаловедения.

Компьютерное моделирование, основанное на поиске минимума структурной энергии кристалла, проводилось атомистическим полуэмпирическим методом с помощью общеизвестной программы GULP [Gale J.D. (2003)]. Такой метод учитывает только межатомное взаимодействие, что значительно ускоряет процесс моделирования по сравнению с квантовохимическим методом. Однако, на сегодняшний день использование только данной программы недостаточно для детального анализа структуры и свойств твердых растворов. В связи с этим был разработан пакет компьютерных программ ODSS [Еремин Н.Н. и др. (2008-б)], который был позднее усовершенствован и дополнен при участии автора диссертационной работы [Еремин Н.Н. и др. (2012-б)]. Пакет состоит из четырех программ: Binar 2.0, Gistogramma 2.0, Relax 2.0 и Volume 2.0, которые позволяют создавать массив атомов, неупорядоченно распределенных по эквивалентным позициям в кристаллической структуре, и проводить последующий детальный анализ локальной структуры моделируемых твердых растворов.

В настоящей работе рассмотрены три изоморфные системы твердых растворов кислородных соединений: корунд-эсколаит-гематит ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$), благородная шпинель-магнезиохромит ($\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-MgCr}_2\text{O}_4$) и гроссуляр-уваровит $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3\text{-Ca}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3$. Наряду с подтверждением уже известных характеристик этих твердых растворов, компьютерное моделирование позволило получить и принципиально новые данные об исследуемых объектах.

Цели и задачи работы:

1. Модифицировать существующий пакет компьютерных программ, использующихся в процессе моделирования свойств смешения и анализа локальной структуры твердых растворов.

2. Разработать модели согласованных межатомных потенциалов взаимодействия, позволяющих корректно воспроизводить структурные, упругие и термодинамические свойства изучаемых соединений, а также моделировать собственные и примесные дефекты крайних членов изоморфных рядов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-MgCr}_2\text{O}_4$, $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3\text{-Ca}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3$.
3. Провести компьютерное моделирование свойств смешения твердых растворов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-MgCr}_2\text{O}_4$, $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3\text{-Ca}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3$.
4. Проанализировать локальную структуру твердых растворов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-MgCr}_2\text{O}_4$, $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3\text{-Ca}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3$ и выявить основные закономерности поведения параметров релаксации CrO_6 -октаэдров.

Научная новизна работы:

Модифицированы компьютерные программы (Binar 2.0, Gistogramma 2.0, Volume 2.0, Relax 2.0), необходимые для моделирования и детального анализа локальной структуры твердых растворов. Это позволило применить модифицированные программы для расчетов (на суперкомпьютере) больших по размеру ячеек.

Разработаны ионно-ковалентные модели твердых растворов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-MgCr}_2\text{O}_4$, $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3\text{-Ca}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3$, позволяющие более точно воспроизвести (по сравнению с ранее полученными теоретическими расчетами) характеристики изучаемых систем.

Впервые проведен расчет отклонений от аддитивности модуля упругости ΔK и энтропии смешения ΔS для твердых растворов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-MgCr}_2\text{O}_4$, $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3\text{-Ca}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3$.

Для вышеперечисленных систем твердых растворов впервые проведен анализ локальной структуры в диапазоне всего изоморфного ряда.

Практическая ценность выполненной работы:

Модифицированный пакет компьютерных программ (использующий большие по размеру сверхячейки) позволяет быстрее проводить моделирование и получать более полные характеристики локальной структуры твердых растворов замещения.

Полученные значения свойств смешения твердых растворов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-MgCr}_2\text{O}_4$, $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3\text{-Ca}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3$ могут быть полезны для определения возможного диапазона практического использования данных структур.

Полученные результаты изучения твердых растворов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-MgCr}_2\text{O}_4$, $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3\text{-Ca}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3$ расширяют знания о реальной

локальной структуре таких систем, в частности, о межатомных расстояниях и сдвигах атомов относительно их положений в структурах чистых кристаллов.

Защищаемые положения.

1. Модифицирован пакет компьютерных программ ODSS 2.0, позволяющий применить метод атомистического моделирования к сверхячейкам, содержащим тысячи атомов.
2. Оптимизирован набор потенциалов межатомного взаимодействия, обеспечивающих одновременное согласие структурных, упругих и термодинамических характеристик с экспериментальными данными для крайних членов изучаемых изоморфных рядов.
3. По данным атомистического моделирования обнаружена энергетическая выгодность образования дефектов Шоттки для всех крайних членов изучаемых изоморфных систем.
4. Результаты компьютерных расчетов свойств смешения в твердых растворах $Al_2O_3-Cr_2O_3-Fe_2O_3$, $MgAl_2O_4-MgCr_2O_4$, $Ca_3Al_2[SiO_4]_3-Ca_3Cr_2[SiO_4]_3$ находятся в согласии с доступной экспериментальной информацией и существенно дополняют ее.
5. Установлены закономерности размещения атомов, релаксации межатомных расстояний и объемов координационных полиэдров в сверхячейках моделируемых твердых растворов.

Апробация работы.

Результаты работы докладывались на 12 всероссийских и международных конференциях: 4-ая Национальная кристаллохимическая конференция (Черноголовка, 2006); Международный молодежный форум «Ломоносов» (Москва, 2007); Международная конференция «Спектроскопия и кристаллохимия минералов» (Екатеринбург, 2007); XVI Международное совещание «Кристаллохимия и рентгенография минералов» (Миасс, 2007); Международный молодежный форум «Ломоносов» (Москва, 2008); V Национальная кристаллохимическая конференция (Казань, 2009); Всероссийская конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования» (Миасс, 2009); Международный молодежный форум «Ломоносов» (Москва, 2009); III-Всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования» (Миасс, 2011); XXX Научные чтения им. Н.В. Белова (Нижний Новгород, 2011); Международная молодежная школа «Компьютерное моделирование новых материалов» (Москва, 2012); IV-Всероссийская молодежная научная

конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования» (Екатеринбург, 2012).

Основная часть расчетов проводилась на суперкомпьютере СКИФ МГУ "Чебышев" (<http://parallel.ru/cluster>). Для получения необходимых для данной работы результатов было затрачено 111 950 процессора-часов.

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 3 статьи (из них 2 в российских журналах, включенных в список журналов, рекомендованных ВАК РФ), 1 статья (в журнале из этого списка) находится в печати. Материалы диссертации отражены в 12 тезисах докладов.

Объем и структура диссертации.

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка цитированной литературы и одного приложения. Общий объем работы – 147 страниц, включая 18 таблиц, 79 рисунков. Список литературы состоит из 127 наименований.

Благодарности.

Работа выполнена на кафедре кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю д.х.н., проф. Н.Н. Еремину и академику РАН, д.х.н., проф. В.С. Урусову. Также автор благодарит своих соавторов, внесших существенный вклад в настоящую работу: к.ф.-м.н. Гречановского А.Е. (Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семенко НАН Украины), к. ф.-м. н. Деянова Р.З. (ВМК МГУ им М.В. Ломоносова), магистрантку кафедры кристаллографии и кристаллохимии Горяеву А.М. и студентку Марченко Е.И., а также весь коллектив кафедры кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ за научные консультации и доброжелательное отношение.

Основное содержание работы.

Во введении обосновывается актуальность поставленной темы диссертационной работы, сформулированы цели, описана научная новизна, отражена практическая ценность исследования.

Глава 1. Основы атомистического компьютерного моделирования и обзор свойств исследуемых твердых растворов.

Глава посвящена краткому изложению физико-химических основ изоморфизма в твердых растворах замещения, обзору данных о структурах и свойствах твердых растворов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$; $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-MgCr}_2\text{O}_4$; $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3\text{-Ca}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3$, а также рассмотрению новейших методик их компьютерного моделирования.

В главе рассматриваются особенности каждого этапа применяемого в работе алгоритма компьютерного моделирования. Первым этапом является подбор согласованного набора межатомных потенциалов, который позволяет корректно воспроизвести структурные, упругие и термодинамические характеристики всех чистых компонентов изучаемой системы. Второй этап направлен на выбор сверхячейки, в которой можно получить конфигурации различного состава, максимально приближенные к неупорядоченному твердому раствору. Далее на этом этапе производится минимизация энергии межатомного взаимодействия для выбранных конфигураций твердого раствора, что позволяет рассчитать такие его свойства как энтальпия смешения, отклонение от аддитивности объема и модуля сжатия, колебательную энтропию и ряд других. Третий этап – определение локальной структуры твердого раствора и последующий анализ полученных данных, для чего, в частности, строятся частотные диаграммы межатомных расстояний в твердом растворе.

В главе описывается алгоритм выбора оптимального набора межатомных потенциалов, позволяющего корректно определить свойства кристалла, часть из которых не всегда может быть непосредственно измерена в результате экспериментов. К экспериментально наблюдаемым характеристикам твердого раствора могут приводить различные потенциалы взаимодействия, поэтому процедура уточнения параметров потенциалов изложена весьма подробно. Подавляющее большинство минералов не могут быть корректно описаны ни как чисто ионные, ни как чисто ковалентные [Урусов В.С., Дубровинский Л.С. (1989)]. В силу этого, рассматривается учет эффекта ковалентности в наборе межатомных потенциалов, что позволяет добиться хорошего предсказания структур и физических свойств многих минералов [Price G.D., Parker S.C. (1984); Catti M. (1986); Matsui M. (1986)].

Показаны возможности расчета таких свойств минералов, как упругие, диэлектрические и пьезоэлектрические константы, электростатический потенциал и градиенты электрического поля, фононные спектры и

термодинамические свойства. Далее показано, как установленный набор потенциалов используется и для моделирования структуры, и для расчета собственных дефектов в чистых компонентах, таких как дефекты Шоттки, и френкелевские пары.

Дается обзор используемого в работе пакета программ ODSS [Еремин Н.Н. и др. (2008)], и излагаются причины, побудившие провести его модернизацию. Рассмотрены возможности программы GULP 3.4.9 [Gale J.D., Rohl A.L. (2003)], которая позволяет проводить минимизацию энергии в режимах постоянного давления, постоянного объема. Эта программа позволяет рассчитывать такие физические свойства как упругие константы, модули сжатия, пьезоэлектрические, статические и высокочастотные диэлектрические константы, кривые фононных спектров, теплоемкость, энтропию, величины энергий Гиббса и Гельмгольца и многие другие свойства кристаллов. Особое внимание уделено возможностям метода для расчета локальной структуры таких твердых растворов, для которых обычные дифракционные методы не дают точных сведений о локальных сдвигах соседей вокруг примесных атомов. Описываются возможности и ограничения прямых спектроскопических методов EXAFS и XANES, результаты применения которых с трудом поддаются интерпретации без привлечения модельных представлений о локальной структуре многокомпонентных систем.

Глава 2. Практическая реализация современных методов компьютерного моделирования твердых растворов минералов.

Во второй главе описывается модернизированный с участием автора подход, направленный на практическую реализацию методов компьютерного моделирования твердых растворов замещения. Описываются возможности

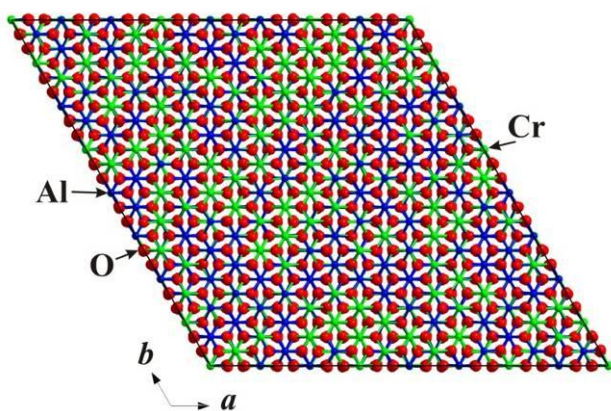


Рис. 1. Сверхячейка $8 \times 8 \times 2$ структурного типа корунда с найденным по программе Vinar 2.0 «оптимальным» расположением 768 атомов Al и 768 атомов Cr по структурно-эквивалентным катионным позициям. Вид в плоскости a - b .

модернизированного программного пакета ODSS, который был протестирован на изучаемых изоморфных системах и показал свою хорошую функциональность. Этот пакет был создан в 2008 году [Еремин Н.Н. и др. (2008)] и при участии автора претерпел существенную модернизацию, направленную на повышение скорости счета и увеличения числа атомов в изучаемой системе, что

позволило ориентировать его на суперкомпьютерные расчеты. В настоящее время он состоит из четырех программ (Binar 2.0, Relax 2.0, Gistogramma 2.0 и Volume 2.0).

В общем случае неупорядоченного твердого раствора, изоморфное замещение носит статистический характер, поэтому использование сверхячейки, содержащей небольшое число элементарных ячеек, приводит к моделированию не твердого раствора, а упорядоченного промежуточного соединения, которое обладает существенно отличными от регулярного твердого раствора физическими свойствами.

Для нахождения максимально возможного приближения к статистически неупорядоченному распределению в макроскопическом кристалле в рамках конечной по размерам сверхячейки используется программа Binar 2.0 [Урусов В.С., Еремин Н.Н. (2012); Еремин Н.Н. и др. (2008-б)]. Программа позволяет в дальнейших расчетах по энергетической оптимизации обойтись одной «репрезентативной» атомной конфигурацией, что немаловажно для минимизации компьютерного времени. Модернизация программы, проведенная при участии автора [Еремин Н.Н. и др. (2012-б)], позволила существенно увеличить возможное число атомов в сверхячейке, а также повысить скорость поиска оптимальной атомной конфигурации.

На рис. 1 приведен пример расчета по поиску оптимальной конфигурации для твердого раствора корунд Al_2O_3 – эсколаит Cr_2O_3 . Расчет проводился для сверхячейки $8 \times 8 \times 2$, структурного типа корунда, содержащей 1536 катионов и 2304 ионов кислорода. Для анализа конечного расположения атомов внутри такой сверхячейки и построения гистограмм межатомных расстояний в исследуемых твердых растворах используется программа Gistogramma 2.0. Программа существует в двух вариантах, позволяющих проводить как стандартный анализ межатомных расстояний, так и углубленный, который предполагает дополнительный статистический анализ отдельных выделенных пиков. Второй вариант может быть использован в том случае, когда спектр межатомных расстояний распадается на хорошо разрешимые области от определенных расстояний, что бывает далеко не во всех случаях. В работе [Еремин Н.Н. и др. (2012-б)] программа была модернизирована, что позволило снять ограничения на количество анализируемых связей между атомами в сверхячейке.

Модифицированная программа Relax 2.0. используется для расчета сдвигаемости атомов ω , определяемой как усредненная по всем парам атомов $i-j$ среднеквадратичная разность их начального и конечного расстояний:

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

где n – число частиц в сфере, внутри которой анализируются атомные смещения, R_{ij} и R'_{ij} начальное и конечное расстояние от атома i до атома j . Она позволяет также анализировать податливость C_s каждой катионной позиции, определяемой согласно [Dollase W.A. (1980)] как доля увеличения (или уменьшения) конкретных длин связей в координационном полиэдре относительно разности длин связей в чистых компонентах:

$$C_s = \frac{\overline{R_{m.p-p}} - R}{R_{addum} - R}. \quad (2)$$

Здесь $\overline{R_{m.p-p}}$ среднее значение межатомного расстояния от конкретного катиона до его ближайшего окружения в твердом растворе, R_{addum} – аддитивное значение межатомного расстояния по правилу Вегарда (приближение виртуального кристалла), а R – расстояние в чистом беспримесном кристалле.

В ряде случаев анализ объемов координационных полиэдров в твердом растворе являются более информативным, чем гистограммы изменений межатомных расстояний. Поэтому, наряду с расчетами по формуле (2), в работе были проведены и расчеты объемной податливости полиэдров:

$$C_s^V = \frac{\overline{V_{m.p-p}} - V}{V_{addum} - V}. \quad (3)$$

Здесь $\overline{V_{m.p-p}}$ – усредненное по всем катионам одного сорта в сверхячейке значение объема координационного полиэдра, V_{addum} – аддитивное значение объема полиэдра в соответствии с правилом Ретгерса, а V – объем полиэдра в чистом беспримесном кристалле. Для оценки объемов координационных полиэдров на основании алгоритма Робинсона, Гиббса и Риббе [Robinson K. et al. (1971)] была написана программа Volume [Еремин Н.Н. (2009)], проводящая геометрический анализ (включая расчет объемов) полиэдров. Для повышения удобства работы с данной программой и улучшения информативности выдачи данных в 2012 году программа была модернизирована [Еремин Н.Н. и др. (2012-б)].

Глава 3. Разработка согласованных наборов потенциалов межатомного взаимодействия и моделирование крайних членов изоморфных рядов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-MgCr}_2\text{O}_4$, $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3\text{-Ca}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3$.

В главе описывается процедура разработки согласованных наборов потенциалов межатомного взаимодействия и представлены конкретные результаты расчетов кристаллических структур крайних членов исследуемых изоморфных рядов, включая их структурные, упругие, термодинамические характеристики в сравнении с экспериментальной информацией. Показано, что разработанные согласованные наборы потенциалов межатомного взаимодействия обеспечивают хорошее согласие рассчитанных и экспериментальных характеристик для Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , MgAl_2O_4 , MgCr_2O_4 , $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ и $\text{Ca}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3$.

Для корректного моделирования кристалла требуется оптимизированный набор потенциалов межатомного взаимодействия, позволяющий обеспечить хорошее согласие рассчитанных и экспериментальных характеристик. Для моделирования кристаллов был выбран потенциал Букингема, характеризующий короткодействующие вклады в парные потенциалы взаимодействия. Также в случае моделирования изоморфного ряда оксидов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ был введен потенциал Морзе для Me-O взаимодействия, так как совместное использование потенциала Букингема и Морзе позволило существенно лучше имитировать катион-анионное взаимодействие. Для оптимизации параметров потенциалов использовались известные экспериментальные структурные, упругие и термодинамические параметры кристаллов.

Для полученных наборов потенциалов межатомного взаимодействия был частично применен принцип трансферабельности, т.е. оптимизированный набор параметров потенциалов на крайних членах изоморфного ряда $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ был использован в качестве стартового (с последующим уточнением) для моделирования крайних членов изоморфных рядов $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-MgCr}_2\text{O}_4$ и $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3\text{-Ca}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3$. Для улучшения согласия рассчитанных и экспериментальных характеристик корунда (Al_2O_3), эсколаита (Cr_2O_3) и гематита (Fe_2O_3) использовалась оболочечная модель для катионов Al, Cr и Fe, соответственно.

Оптимизация набора потенциалов межатомного взаимодействия осуществлялась с использованием экспериментальных структурных (параметры a , c и объем элементарной ячейки), упругих (модуль упругости) и термодинамических (энтропия) данных. В результате было достигнуто

хорошее согласие рассчитанных и экспериментальных данных для всех трех соединений.

На рис. 2 представлена сравнительная диаграмма рассчитанных и экспериментальных значений [Robie R.A. (1978)] колебательной энтропии S для Al_2O_3 , Cr_2O_3 и Fe_2O_3 в температурном диапазоне от 500 до 1500 К. Как видно из рисунка, максимальные отклонения рассчитанных величин от экспериментальных наблюдаются у значений колебательной энтропии гематита, что связано с отсутствием учета магнитных свойств в кристалле. Отклонения колебательной энтропии корунда и эсколаита не превышают 2%.

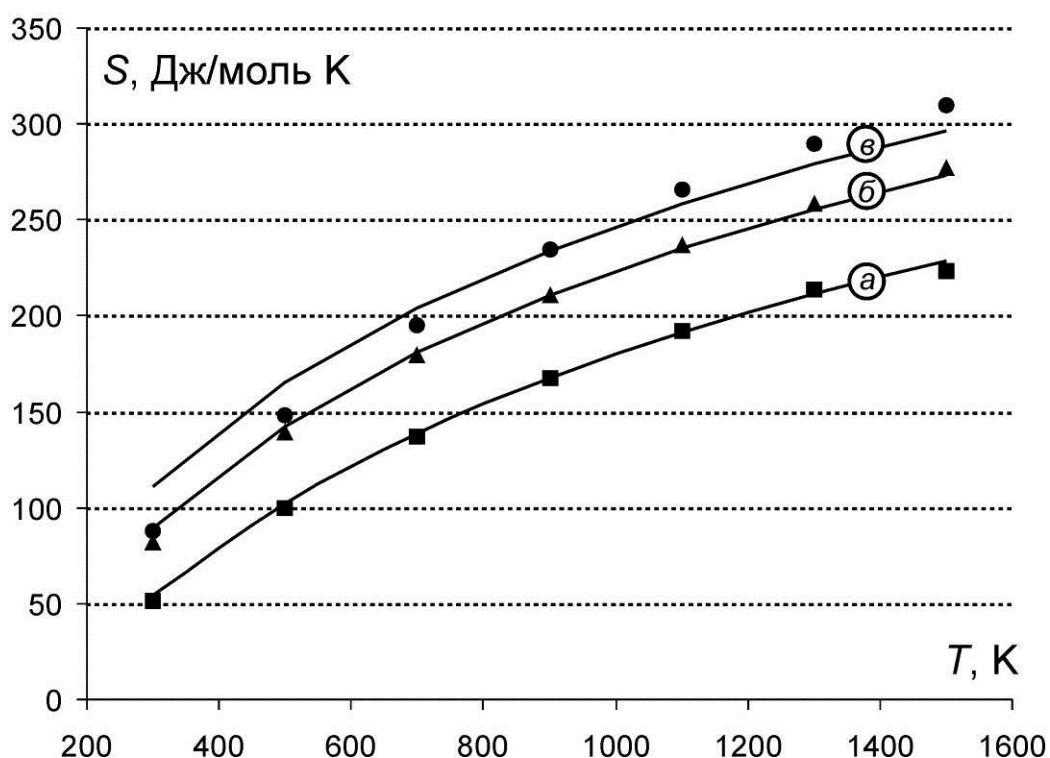


Рис. 2. Рассчитанные зависимости энтропии от температуры: корунда (а), эсколаита (б), гематита (в) в сравнении с экспериментальными данными из [Robie R.A. et al. (1978)] (квадратами показаны экспериментальные значения для корунда, треугольниками – для эсколаита и кружками – для гематита).

Параметры парных потенциалов взаимодействия Al-O и Cr-O для благородной шпинели (MgAl_2O_4) и магнезиохромита (MgCr_2O_4) были взяты из разработанной ранее модели для изоморфной системы корунд-эсколаит. Дополнительно была проведена оптимизация параметров потенциала Букингема Mg-O, в результате которой были получены следующие значения: $\lambda(\text{Mg-O}) = 1187,35$ эВ, $\rho(\text{Mg-O}) = 0,255$ Å. В связи с планируемым использованием большого числа атомов в сверхячейке (3584 атома в сверхячейке $4 \times 4 \times 4$) для моделирования кристаллов использовалась безоболочечная модель.

Таблица 1. Рассчитанные свойства шпинели и магнезиохромита в сравнении с экспериментальными данными [Yamanaka T. et al. (1984); Yao H et al. (2007); Klemme S., Ahrens M. (2007); Ottonello G. et al. (2007); Robie R.A., Hemingway B.S. (1995)].

Минерал	a, Å	V, Å ³	модуль сжатия K, (ГПа)	модуль сдвига G, (ГПа)	S (298 К), Дж/(моль·К)
MgAl ₂ O ₄ (эксперимент)	8.09	527.63	197.9	108.5	80.9 ± 0.6
MgAl ₂ O ₄ (расчет)	8.08	527.76	195.9	110.2	88.5
MgCr ₂ O ₄ (эксперимент)	8.33	578.63	192.6	115.6	106.8
MgCr ₂ O ₄ (расчет)	8.33	577.58	183.3	98.6	94.9

Как видно из таблицы 1 в результате моделирования было достигнуто хорошее согласие рассчитанных и экспериментальных данных. Сравнение температурных зависимостей энтропии в диапазоне 300-1800 К показало, что максимальное отклонение от эксперимента рассчитанных значений для шпинели не превышает 2%; для магнезиохромита отклонение несколько выше и достигает 6% при температуре 1800 К.

В качестве стартового набора потенциалов гроссуляра (Ca₃Al₂[SiO₄]₃) и уваровита (Ca₃Cr₂[SiO₄]₃) использовался согласованный набор, оптимизированный для моделирования твердого раствора Al₂O₃-Cr₂O₃-Fe₂O₃. Дополнительно вводились и оптимизировались потенциалы взаимодействия катионов Ca-O и Si-O. В связи с планируемым использованием большого числа атомов в сверхячейке (2560 атома в сверхячейке 2×2×4) для моделирования также использовалась безоболочечная модель.

Оптимизация набора потенциалов межатомного взаимодействия происходила по алгоритму, описанному выше. В результате моделирования получено хорошее согласие рассчитанных и экспериментальных данных, что отражено в таблице 2.

Отметим, что безоболочечная модель приводит к достаточно большому расхождению значений энтропии с экспериментальными данными [Robie R.A. et al. (1978)]. В работе показано, что введением поляризации для катионов удастся достичь существенного улучшения согласия в диапазоне 400-1200 К (максимальное отклонение составляет 6 %). Тем не менее, для расчетов свойств смешения в сверхячейке использовалась именно безоболочечная модель: так как колебательная энтропия смешения является разностной функцией, то абсолютные отклонения от экспериментальных

данных в рассматриваемом случае не так критичны, так как ошибки «гасят» друг друга.

Таблица 2. Рассчитанные свойства гроссуляра и уваровита в сравнении с экспериментальными данными [Ходаковский И.Л., Мухина И.В. (2011); Geiger С.А., Armbruster Т. (1997); Wildner М., Andrut М. (2001)].

Минерал	a, Å	V, Å ³	K, ГПа	ρ, г/см ³
Ca ₃ Al ₂ [SiO ₄] ₃ эксперимент	11.84	829.27	170	3.60
Ca ₃ Al ₂ [SiO ₄] ₃ расчет	11.85	831.38	161.33	3.60
Ca ₃ Cr ₂ [SiO ₄] ₃ эксперимент	11.97	856.46	-	3.78
Ca ₃ Cr ₂ [SiO ₄] ₃ расчет	11.99	863.00	-	3.85

Глава 4. Моделирование собственных и примесных дефектов для крайних членов изоморфных рядов Al₂O₃-Cr₂O₃-Fe₂O₃, MgAl₂O₄-MgCr₂O₄, Ca₃Al₂[SiO₄]₃-Ca₃Cr₂[SiO₄]₃.

В главе представлены результаты расчетов точечных дефектов (изолированных примесей, вакансий, интерстиций и их ассоциатов) для крайних членов рядов Al₂O₃-Cr₂O₃-Fe₂O₃, MgAl₂O₄-MgCr₂O₄, Ca₃Al₂[SiO₄]₃-Ca₃Cr₂[SiO₄]₃. Для расчетов использовалась известная модель Мотта-Литлттона (“two-region strategy”). Для моделирования дефектов использовались разработанные собственные наборы межатомных потенциалов взаимодействия, основанные на частично-ковалентном приближении с нецелочисленными зарядами атомов (см. главу 3).

Для расчета энергии дефектов системы твердых растворов оксидов (Al₂O₃-Cr₂O₃-Fe₂O₃) область I ограничивалась сферой радиуса 6.5 Å (около 140 атомов), а область II - 16.5 Å (около 1900 атомов), соответственно. Проведенные расчеты позволили оценить энергию образования таких структурных несовершенств, как пятерки Шоттки, катионных и анионных пар Френкеля, а также энергии растворения примеси в приближении бесконечного разбавления (параметры взаимодействия Q). Результаты представлены в табл. 3 в сравнении с расчетными данными моделей с формальными зарядами. Как видно из таблицы, наиболее предпочтительными видами дефектов для всех структур являются дефекты типа Шоттки, а полученная энергия образования дефектов согласуется существенно лучше предыдущих теоретических расчетов с экспериментальными оценками для Al₂O₃ пятерок Шоттки (3.83 эВ на дефект) и катионных пар Френкеля (4.45 эВ на дефект).

Таблица 3. Энергии точечных дефектов в корунде, эсколаите и гематите, эВ.

Дефект	Корунд			Эсколаит	Гематит	
	[Dienis G.J. et al. (1975)]	[Catlow C.R.A. et al. (1992)]	[Jacobs P.W.M., Kotomin E.A (1993)]	Расчет	Расчет	
Энергия решетки	-156.7	-161.85	-160.24	-69.55	-65.24	-64.06
Вакансия катиона	54.3	61.15	55.41	29.71	26.99	26.51
Вакансия кислорода	24.1	24.65	24.65	10.88	10.28	10.33
Межузельный катион	-34.4	-46.98	-42.54	-19.55	-17.42	-16.72
Межузельный кислород	-10.1	-5.22	-14.39	1.82	0.40	-0.19
Пятерка Шоттки	28.5	25.70	29.55	22.51	19.56	19.95
(на дефект)	5.7	5.14	4.91	4.50	3.91	3.99
Катионная пара Френкеля	20.0	14.18	12.86	10.17	9.57	9.79
(на дефект)	10.0	7.09	6.43	5.08	4.79	4.90
Анионная пара	14.0	16.54	10.26	12.70	10.68	10.14
(на дефект)	7.0	8.27	5.13	6.35	5.34	5.07
Замещение катиона (Al — Cr)				2.35	-1.97	
Замещение катиона (Al — Fe)				3.09		-2.46
Замещение катиона (Fe — Cr)					0.62	-0.59
Величина Q (Al — Cr)				0.39	0.36	
Величина Q (Al — Fe)				0.68		0.57
Величина Q (Fe — Cr)					0.04	0.01

Для расчета энергии дефектов крайних членов изоморфного ряда $MgAl_2O_4$ - $MgCr_2O_4$ область *I* ограничивалась сферой радиуса 10.5 Å (545 атомов), а область *II* - 20.5 Å (около 1065 атомов), соответственно. Результаты представлены в табл. 4. Обнаружено, что в этой системе наиболее выгодными дефектами являются также электронейтральные вакансии по Шоттки, причем абсолютные значения энергий этих дефектов более чем в два раза ниже, чем данные расчета по модели с формальными зарядами на атомах. Локализация вакансий в ограниченном пространстве (ассоциат Шоттки в сверхячейке) приводит к значительным энергетическим затратам. Это свидетельствует о том, что в кристалле такие вакансии все-таки локализуются на некотором удалении друг от друга.

Таблица 4. Энергии образования точечных дефектов в $MgAl_2O_4$ и $MgCr_2O_4$, эВ.

Дефект	Шпинель, расчет	Шпинель [Jonathan A. Bal. (2006)]	Магнезио хромит, расчет
Вакансия-акцептор в катионной подрешетке ($V_{Al}^{\cdot}, V_{Cr}^{\cdot}$)	21.73	57.00	21.16
Вакансия донор в анионной подрешетке (V_O^{\cdot})	9.1	25.48	9.92
Вакансия-акцептор в катионной подрешетке (V_{Mg}^{\cdot})	20.69	28.09	21.49
Атом в междоузлии ($Al_i^{\cdot}, Cr_i^{\cdot}$)	-12.71	-41.91	-10.22
Атом в междоузлии (O_i^{\cdot})	1.73	-12.99	3.82
Атом в междоузлии (Mg_i^{\cdot})	-10.91	-15.72	-10,77
Нейтральный дефект замещение (Al_{Cr}, Cr_{Al})	1.06	-	-0.88
Дефекты по Френкелю в анионной подрешетке (на дефект) - $V_O^{\cdot} + O_i^{\cdot}$	5.42	6.25	6.87
Дефекты по Френкелю в катионной подрешетке (на дефект) - $V_{Al}^{\cdot} + Al_i^{\cdot}, V_{Cr}^{\cdot} + Cr_i^{\cdot}$	4.51	7.55	5.47
Дефекты по Френкелю в катионной подрешетке (на дефект) ($V_{Mg}^{\cdot} + Mg_i^{\cdot}$)	4.89	6.19	5.36
Ассоциат Шоттки в сверхячейке (на дефект)	11.67	-	11.71
Семь вакансий по Шоттки (на дефект)	2.88	5.99	3.58
Структурная энергия $E_{стр}$	-80.37	-	-78.43
Параметр взаимодействия-Q (Al, Cr)	0.368		0.339

Для расчета энергии дефектов крайних членов изоморфного ряда $Ca_3Al_2[SiO_4]_3 - Ca_3Cr_2[SiO_4]_3$ область I ограничивалась сферой радиуса 6.5 Å, а область II- 16.5 Å. Результаты расчета приведены в таблице 5.

Таблица 5. Энергии образования точечных дефектов в $Ca_3Al_2[SiO_4]_3$ и $Ca_3Cr_2[SiO_4]_3$, эВ.

Дефект	Гроссуляр		Уваровит
	настоящая работа	[Catlow C.R.A. et al.(1995)].	
Вакансия катиона (Al, Cr)	28.06		26.91
Вакансия кислорода	8.57		9.18
Вакансия (Ca)	16.84		16.94
Вакансия (Si)	43.85		44.31
Междоузельный катион М	-15.16		-12.94
Междоузельный кислород	-2.36		-1.37
Междоузельный Ca	-9.41		-9.43

Междоузельный Si	-32.12		-32.32
Замещение (Al-Cr)	1.04		-0.96
O – пара Френкеля (на дефект)	3.10	4.82	3.90
M – пара Френкеля (на дефект)	6.45	11.60	6.98
Ca – пара Френкеля (на дефект)	3.72	5.80	3.76
Si - пара Френкеля (на дефект)	5.87	10.90	5.99
вакансий по Шоттки (на дефект)	1.83	4.98	2.26
Структурная энергия $E_{стр}$	-304.53		-302.53
Величина Q (Al-Cr)	0.0804		0.0848

Полученные результаты свидетельствуют о хорошем согласии рассчитанной энергии образования дефектов с предыдущими теоретическими расчетами [Catlow C.R.A. et al. (1995)].

Таким образом, проведенные расчеты показали, что наиболее энергетически выгодными дефектами во всех рассмотренных случаях являются вакансии по Шоттки, причем значения энергий этих дефектов в целом существенно ниже, чем данные расчетов, основанных на использовании модели с формальными зарядами.

Глава 5. Компьютерное моделирование свойств смешения твердых растворов $Al_2O_3-Cr_2O_3-Fe_2O_3$; $MgAl_2O_4-MgCr_2O_4$; $Ca_3Al_2[SiO_4]_3-Ca_3Cr_2[SiO_4]_3$.

В главе представлены результаты расчета свойств смешения твердых растворов $Al_2O_3-Cr_2O_3-Fe_2O_3$; $MgAl_2O_4-MgCr_2O_4$; $Ca_3Al_2[SiO_4]_3-Ca_3Cr_2[SiO_4]_3$.

Энтальпия смешения $\Delta H_{см}$ определялась как разница структурной энергии твердого раствора $E_{стр}(x)$ и аддитивной суммы структурных энергий чистых компонент:

$$\Delta H_{см} = E_{стр}(x) - x_1 E_1 - (1-x_1) E_2 \quad (4),$$

где E_1 и E_2 – структурные энергии чистых компонентов, x_1 и $x_2 = 1 - x_1$ – их мольные доли. Аналогичным образом оценивались отклонения объемов от правила Ретгерса и модулей всестороннего сжатия от аддитивности. Энтропия смешения $\Delta S_{см} = \Delta S_{кол} + S_{конф}$, определялась как сумма колебательного и конфигурационного вкладов. Конфигурационный вклад определялся по формуле:

$$S_{конф} = nkN[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)], \quad (5),$$

где k – константа Больцмана, N – число Авогадро, n – число атомов.

Колебательный вклад $\Delta S_{кол}$ определялся следующим образом:

$$\Delta S_{кол} = S(x) - x_1 S_1 - x_2 S_2, \quad (6).$$

Величины $S(x)$ рассчитывались непосредственно из вычисленного фононного спектра кристалла для определенного состава твердого раствора при различных температурах.

Для моделирования структур и расчета свойств твердых растворов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ была сначала выбрана сверхячейка $4 \times 4 \times 1$ структурного типа корунда, содержащая 672 частицы. Снятие федоровской симметрии в сверхячейке обеспечило реализуемую в твердом растворе возможность атомных смещений от позиций в идеальном кристалле. Расчеты свойств смешения были осуществлены для составов $(M_xM_{1-x})_2\text{O}_3$ ($M=\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}$) с катионным соотношением $M^1:M^2 = 1:5, 1:2, 1:1, 2:1, 5:1$. Для каждого состава оптимальные атомные конфигурации, отвечающие максимально неупорядоченным сверхячейкам, были получены при помощи программы Vinar [Еремин Н.Н. и др. (2008-б)]. Расчеты были проведены с учетом 13 вторых соседей катиона. Рассчитанные зависимости энтальпии смешения от состава представлены на рис. 3.

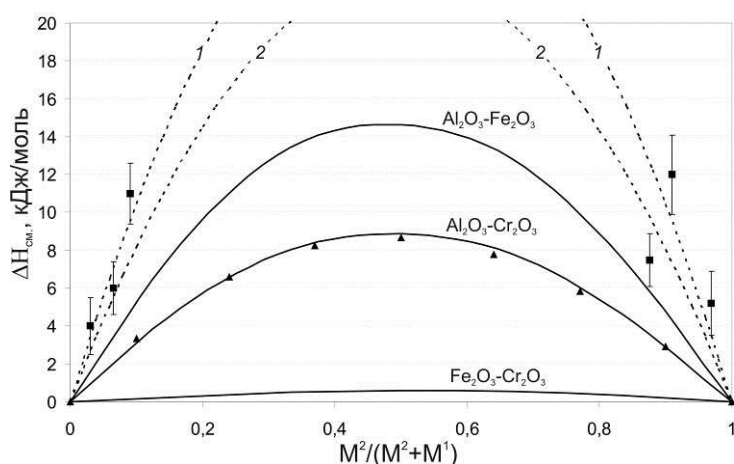


Рис. 3. Энтальпия смешения твердых растворов в сравнении с экспериментальными данными. Пунктир - экспериментальные кривые для системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ из [Majzlan J. et al. (2002)] - 1 и [Feenstra A. et al. (2005)] - 2. Квадраты - высокотемпературные калориметрические данные для системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [Majzlan J. et al. (2002)]; треугольники - экспериментальные значения энтальпии смешения $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ [Chatterjee N.D. et al. (1982)].

Было установлено, что для всех трех систем энтальпия смешения положительна, описывается параболой с малой асимметрией и для системы корунд-эсколаит хорошо соответствует экспериментальным значениям энтальпии смешения из [Chatterjee N.D. et al. (1982)]. Минимальные величины энтальпии (менее 1 кДж во всем диапазоне составов) зафиксированы для системы эсколаит-гематит, что связано с близкими величинами ионных радиусов и электроотрицательностей атомов и предполагает отсутствие области распада твердого раствора при всех температурах, вплоть до комнатных. Результаты расчета $\Delta H_{\text{см}}$ для системы

корунд-гематит согласуются с экспериментом [Majzlan J. et al. (2002); Feenstra A. et al. (2005)] несколько хуже, что может быть обусловлено вкладом не учитываемых в используемой модели более тонких эффектов (например, различием эффективных зарядов атомов Al и Fe и различными магнитными свойствами компонентов). Во всех случаях модуль сжатия обладает отрицательными отклонениями от аддитивности, при этом для системы гематит-эсколаит отклонения очень малы, а для двух других систем они составляют до 7 (Al-Cr) и даже 12 ГПа (Al-Fe).

Отрицательные (хотя и крайне малые) отклонения объемов от правила Ретгерса фиксировались для всех изучаемых бинарных систем во всем диапазоне составов. Проведенные расчеты показали, что значения $\Delta S_{\text{кол}}$ постоянны с точностью до 1-2% во всем исследуемом интервале температур от 300 до 1800 К. Тем не менее, основной вклад в $\Delta S_{\text{см}}$ дает конфигурационная энтропия, а $\Delta S_{\text{кол}}$ составляет от нее не более 18%.

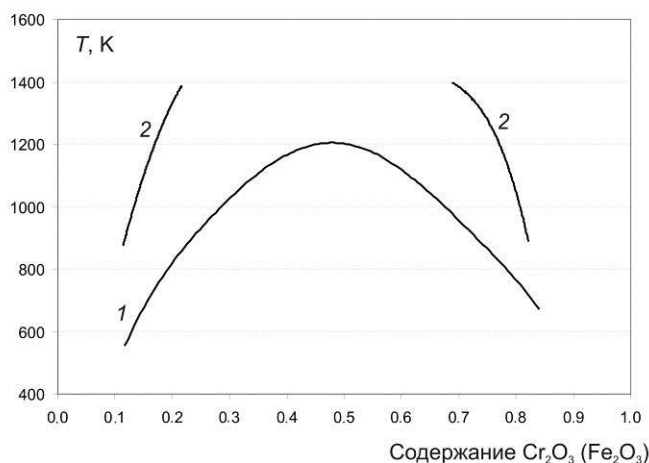


Рис.4. Рассчитанные кривые сольвуса в системах корунд-эсколаит - 1 и корунд-гематит - 2.

Определение величин $\Delta H_{\text{см}}$ и $\Delta S_{\text{см}}$ позволило построить зависимости свободной энергии Гиббса от состава твердого раствора при различных температурах и найти составы сосуществующих твердых растворов, отвечающих минимумам на кривых $\Delta G(x)$ для системы корунд-гематит при $T > 900$ К и для системы корунд-эсколаит при $T > 600$ К. Для системы гематит-эсколаит полная смесимость обнаружена уже при

комнатной температуре. Были построены диаграммы распада твердых растворов корунд-эсколаит и корунд-гематит (рис.4). Для системы корунд-эсколаит критическая температура оценена как 1215 ± 20 К, что согласуется с экспериментальными данными. Оказалось, что линия сольвуса относительно симметрична и ее максимум близок с среднему составу $x(\text{Cr}) = 0.47$ в согласии с экспериментальными данными. В системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ по данным [Feenstra A. et al. (2005)] при $T \sim 1400$ К и выше образуется ромбическая фаза AlFeO_3 , поэтому критическую температуру распада можно оценить лишь условно как - 1800 К.

Возросшие компьютерные возможности позволили провести моделирование изоморфного ряда твердого раствора $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ на суперкомпьютере СКИФ Чебышев МГУ, используя большую сверхячейку

8×8×2, содержащую 3840 атомов. Расчеты велись для 19 составов с различным катионным соотношением. Полученные результаты показали расхождение с ранее полученными данными не более 1%, что указывает на правильный выбор оптимизированного набора потенциалов межатомного взаимодействия и корректность работы новой версии программы Binar 2.0.

Для моделирования твердых растворов в системе $MgAl_2O_4$ - $MgCr_2O_4$ (благородная шпинель – магнезиохромит) была выбрана сверхячейка 4×4×4 структурного типа шпинели, содержащая 1536 катионов и 2048 анионов. Для расчетов свойств смешения были сконструированы максимально неупорядоченные двухкомпонентные конфигурации с катионным соотношением 1:7, 1:3, 1:1 3:1 и 7:1.

Наряду с (1), $\Delta H_{см}$ была определена также по эмпирической формуле [Urusov V.S. (2001)]:

$$\Delta H_{см} = (1/4) x_1 x_2 V K (\Delta V/V)^2, \quad (7)$$

где x_1 и x_2 мольные доли чистых компонентов, V и K – объем и модуль всестороннего сжатия твердого раствора, ΔV - разница объемов чистых компонентов. Рассчитанные по формулам (4) и (7) зависимости энтальпии смешения от состава показали прекрасное согласие между собой (рис. 5).

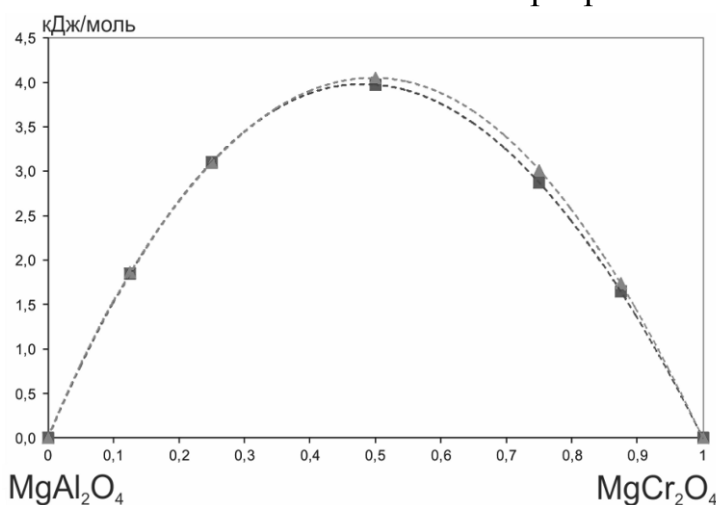


Рис. 5. Величины энтальпии смешения твердого раствора $Mg(Al,Cr)_2O_4$ (квадраты - расчет по формуле (4), треугольники - расчет по формуле (7)).

Видно, что энтальпия смешения положительна и описывается параболой, которая обнаруживает малую асимметрию. Модуль всестороннего сжатия обладает небольшим отрицательным отклонением от аддитивности. Отклонение объема от правила Ретгерса является хотя и положительным, но очень незначительным по своей величине (не превышает 0,1%).

Проведенные расчеты показали, что значения $\Delta S_{кол}$ для каждого состава постоянны с точностью до 1-2% во всем исследуемом интервале температур от 300 до 1800 К. Основной вклад в общую энтропию смешения (как и для корундовой системы) дает конфигурационная энтропия, а колебательная энтропия составляет не более 11% от полной энтропии смешения. На основе аналитических обработок графиков для $\Delta H_{см}$ и $\Delta S_{см}$ были найдены составы сосуществующих твердых растворов, отвечающих минимумам на кривых свободной энергии Гиббса $\Delta G(x)$ и построена диаграмма распада твердого раствора.

Кривая сольвуса оказалась относительно симметричной, а ее максимум близок к среднему составу $\text{Mg}(\text{Al}_{0.465}\text{Cr}_{0.535})\text{O}_4$. Критическая температура была определена как 530 ± 50 К. По литературным данным критическая температура твердого раствора $\text{Mg}(\text{Al}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$ составляет 427 °С при составе $\text{Mg}(\text{Al}_{0.42}\text{Cr}_{0.58})_2\text{O}_4$ [Oka Y. et al. (1984)] и 465 ± 20 °С (при практически симметричной кривой сольвуса), соответственно [Sack R.O., Ghiorso M.S. (1991)]. Стоит отметить, что оценки экспериментальных значений критических температур твердого раствора $\text{Mg}(\text{Al}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$ сильно зависят от условий синтеза и существенно различаются между собой, что может говорить об их недостаточной достоверности. Например, согласно [Урусов В.С., Карабцов А.А. (1983)], при гидротермальном синтезе полная смесимость фиксировалась при температуре выше 510 °С, а при синтезе методом керамического спекания с флюсом – выше 806 °С. Таким образом, результаты атомистического расчета предсказывают существование более широких областей стабильности твердого раствора, чем это было обнаружено в ряде экспериментальных работ, что оставляет вопрос о смесимости в данной системе открытым.

Для моделирования твердых растворов $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ - $\text{Ca}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3$ в сверхячейке $2 \times 2 \times 4$ структурного типа гроссуляра, содержащей 2560 атомов, были сконструированы максимально разупорядоченные конфигурации с соотношением $\text{Al}:\text{Cr} = 1:7, 1:5, 1:3, 1:1, 3:1, 5:1$ и $7:1$. Рассчитанные свойства смешения: энтальпия смешения, отклонение модуля сжатия и объема от аддитивности показали тенденции, аналогичные наблюдаемым в системе благородная шпинель–магнезиохромит.

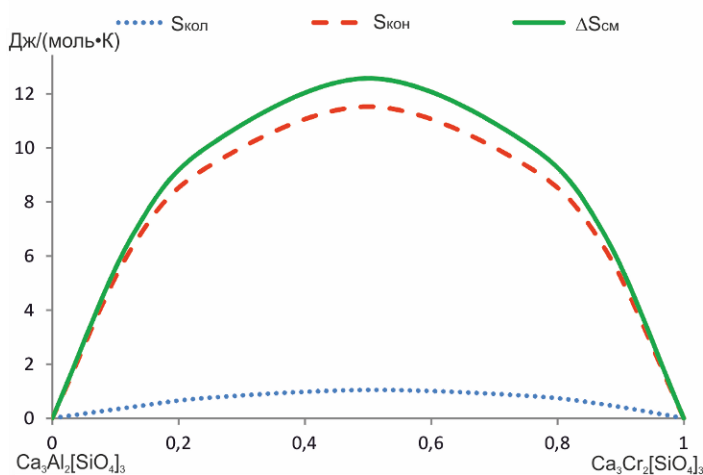


Рис. 6. Энтальпия смешения твердого раствора $\text{Ca}_3(\text{Al}, \text{Cr})_2[\text{SiO}_4]_3$ при $T=900$ К.

На рис. 6 показан расчет полной энтропии смешения, иллюстрирующий небольшой вклад колебательной составляющей (до 9%). Полученные данные моделирования твердых растворов $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ - $\text{Ca}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3$ показывают, что энтальпия смешения положительна и описывается параболой, которая обнаруживает малое смещение максимума в сторону гроссуляра.

Рассчитанный модуль сжатия обладает небольшим отрицательным отклонением от аддитивности. Также как и в рассмотренном случае твердого раствора MgAl_2O_4 - MgCr_2O_4 соответствующие экспериментальные данные

неизвестны. Отклонение объема от правила Ретгерса является хотя и положительным, но очень незначительным по своей величине. Диаграмма распада твердого раствора оказалась также относительно симметричной: ее максимум близок к среднему составу $\text{Ca}_3(\text{Al}_{0.458}\text{Cr}_{0.542})_2[\text{SiO}_4]_3$.

Критическая температура была определена как 825 ± 30 К. По данным [Deer et al. (1982)] критическая температура твердого раствора $\text{Ca}_3(\text{Al,Cr})_2[\text{SiO}_4]_3$ составляет 855 ± 5 °С. Стоит отметить, что в работе [Deer et al. (1982)] описан широкий диапазон температуры для зоны стабильности твердого раствора – от 530 °С до 1385 °С.

Глава 6. Анализ локальной структуры Al_2O_3 - Cr_2O_3 - Fe_2O_3 , MgAl_2O_4 - MgCr_2O_4 , $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ - $\text{Ca}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3$.

Во всех рассматриваемых изоморфных рядах твердых растворов с помощью анализа гистограмм расстояний в первой координационной сфере М-О удалось показать, что "подвижность" анионной подрешетки существенно выше катионной. Почти во всех случаях в твердом растворе происходит удлинение межатомных расстояний М-О для более мелкого катиона и укорочение межатомных расстояний для более крупного катиона по сравнению с соответствующими величинами в чистых компонентах, например для связей Са-О в гранатах (рис.7).

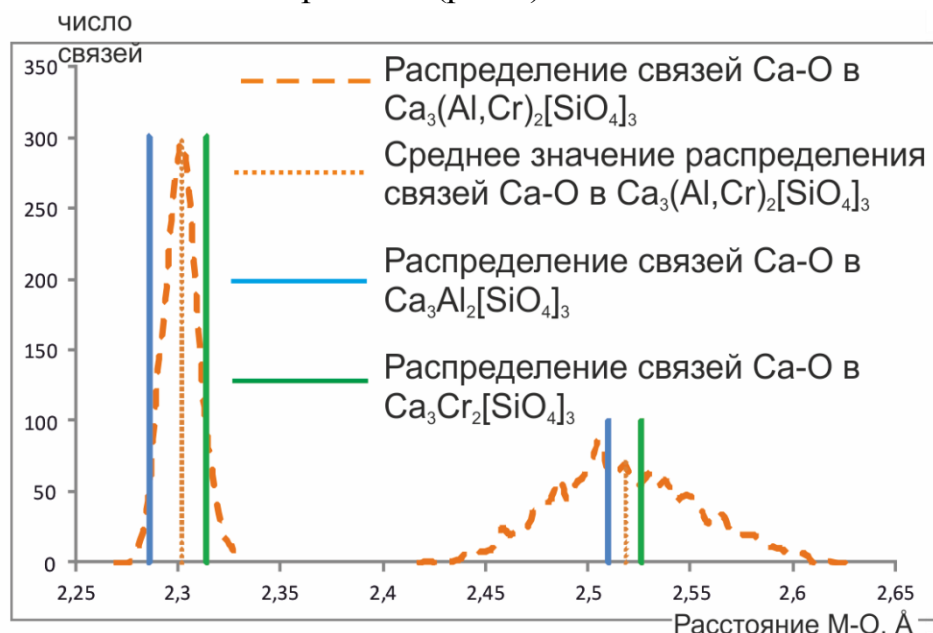


Рис.7. Гистограмма распределения межатомных расстояний Са-О в твердом растворе $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ - $\text{Ca}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3$.

Топология 8-вершинного координационного полиэдра Са отображается в распределении расстояний Са-О, которые разделяются на два пика. Первый пик описывает 4 наиболее коротких связи Са-О, характеризующиеся

небольшим разбросом; второй пик описывает 4 наиболее длинные связи Са-О и характеризуется большим разбросом величин расстояний (рис. 7).

Проведенный анализ гистограмм расстояний М-М во всех изучаемых системах показал, что в твердом растворе происходит удлинение расстояний М-М вокруг более мелкого катиона и укорочение вокруг более крупного катиона по сравнению с соответствующими величинами в чистых компонентах.

Установлено, что полученные при моделировании расстояния М-О (М=Al, Cr) зависят от состава твердого раствора $MgAl_2O_4$ - $MgCr_2O_4$ (рис.8). Промежуточные точки определялись усреднением всех соответствующих расстояний в сверхячейке, а крайние точки – расчетом методом Мотта-Литтлтона в приближении изолированной примеси. Степени релаксации CrO_6 и AlO_6 октаэдров оказались равными 0.685 и 0.637 (согласно [Halenius U. et al. (2010)], степень релаксации CrO_6 составляет 0.69 ± 0.02) и слабо зависящими от состава твердого раствора.

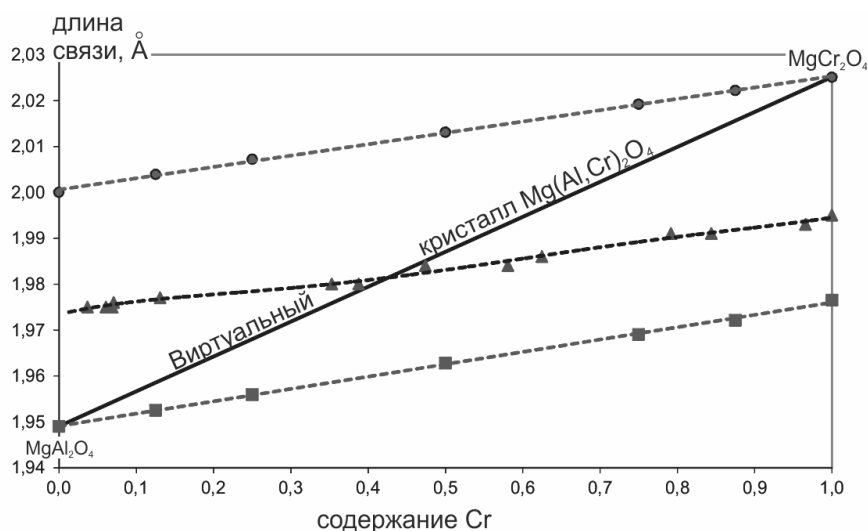


Рис. 8. Диаграмма изменения длин связи Al-O и Cr-O в $Mg(Al,Cr)_2O_4$ (●-рассчитанная длина связи Cr-O в твердом растворе $Mg(Al,Cr)_2O_4$; ■-рассчитанная длина связи Al-O в твердом растворе $Mg(Al,Cr)_2O_4$; ▲-экспериментальная оценка длины связи Cr-O в твердом растворе $Mg(Al,Cr)_2O_4$ согласно [Halenius U. et al. (2010)]).

Степени релаксации CrO_6 и AlO_6 октаэдров в твердом растворе $Ca_3(Al,Cr)_2[SiO_4]_3$, в силу изолированности октаэдров друг от друга, достигают величин 0.859 и 0.826, соответственно, и слабо зависят от состава твердого раствора. Отметим, что полученные величины хорошо коррелируют с экспериментальными данными по параметру релаксации Cr-O из работы [Langer K. et al. (2004)], где он был определен как 0.82.

Значительно меньшее значение степени релаксации CrO_6 и AlO_6 октаэдров в твердом растворе $(Al,Cr)_2O_3$ – 0.46 и 0.44, соответственно,

объясняется отсутствием общих структурных единиц в изучаемой изоморфной системе, которые в шпинелях и гранатах позволяют октаэдрам CrO_6 в большей степени сохранять свою индивидуальность.

Посчитаны изменения объемов октаэдров MO_6 в твердых растворах. Гистограммы частотного распределения объемов октаэдров представлены четко выраженными пиками. Аналогично изменению расстояний М-О в твердом растворе для более мелких катионов, прослеживается тенденция увеличения для них объемов октаэдров по сравнению с чистыми компонентами. Соответственно, для больших катионов объемы октаэдров систематически уменьшаются.

В приложении представлены примеры расчетов по программным продуктам, описанным в главе 2, разобрана структура файлов входной и выходной информации.

Основные результаты и выводы.

1. Модифицирован пакет компьютерных программ ODSS (Binar 2.0, Relax 2.0, Gistogramma 2.0, Volume 2.0). Новая версия пакета позволяет осуществлять успешное моделирование и анализ локальной структуры твердых растворов с использованием сверхячеек, содержащих несколько тысяч атомов.
2. Разработан набор потенциалов межатомного взаимодействия, обеспечивающих согласие (с точностью до 1 % для структурных и 10 % для упругих и термодинамических расчетных характеристик) с экспериментальными данными для крайних членов изоморфных рядов Al_2O_3 - Cr_2O_3 - Fe_2O_3 , MgAl_2O_4 - MgCr_2O_4 , $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ - $\text{Ca}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3$.
3. Вычислены значения энергии образования различных точечных дефектов и их комплексов в крайних членах исследуемых изоморфных рядов, подтверждающие, в частности, энергетическую выгодность образования дефектов Шоттки относительно других ассоциатов точечных дефектов (отмеченную ранее в ряде экспериментальных и теоретических работ).
4. Проведены компьютерные расчеты свойств смешения изучаемых систем: энтропии и энтальпии смешения, отклонения от аддитивности модуля упругости и мольного объема; предсказаны поля стабильности твердых растворов. Эти величины находятся в согласии с доступной экспериментальной информацией и существенно дополняют ее.
5. Установлены закономерности размещения атомов в моделируемых сверхячейках твердых растворов, определяющие особенности релаксации межатомных расстояний и объемов координационных полиэдров по сравнению с соответствующими параметрами в чистых минералах.

Установленная зависимость параметра релаксации CrO_6 -октаэдра от размера общей структурной единицы и состава рассматриваемых твердых растворов, позволяет предсказывать расстояние Cr-O в октаэдрах для любых Al-Cr изоморфных систем.

Публикации по теме диссертации.

Статьи:

1. *Еремин Н.Н., Талис Р.А., Урусов В.С.* (2008) Компьютерное моделирование локальной структуры, свойств смешения и стабильности бинарных оксидных твердых растворов замещения системы корунд-эсколаит-гематит. // Кристаллография. Т.53. №5. Стр. 802-810.
2. *Еремин Н.Н., Талис Р.А., Гречановский А.Е., Урусов В.С.* (2012) Практическая реализация современных методов компьютерного моделирования твердых растворов минералов // Сборник научных статей VII Заочной научной конференции «Теория и практика современной науки». Т.1. №7. Стр. 70–80.
3. *Талис Р.А., Еремин Н.Н., Гречановский А.Е., Урусов В.С.* (2013) Компьютерное моделирование локальной структуры и свойств смешения твердого раствора $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ - $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$ // Вестник Московского Университета. Серия 4. №2. Стр. 16-21.
4. *Талис Р.А., Еремин Н.Н., Гречановский А.Е., Урусов В.С.* (2013) Компьютерное моделирование локальной структуры и свойств смешения твердого раствора MgAl_2O_4 - MgCr_2O_4 // Физика и химия стекла (в печати).

Тезисы докладов:

5. *Урусов В.С., Еремин Н.Н., Петрова Т.Г., Талис Р.А.* (2006) Структуры и свойств бинарных оксидных твердых растворов со структурой корунда. // Сборник тезисов 4-ая Национальная кристаллохимическая конференция. Черноголовка. Стр. 238.
6. *Еремин Н.Н., Талис Р.А., Урусов В.С.* (2007) Компьютерное атомистическое моделирование локальной структуры свойств смешения и стабильности твердых растворов корунд-эсколаит, корунд-гематит, гематит-эсколаит. // Сборник тезисов Международного молодежного форума «Ломоносов». Москва.
7. *Урусов В.С., Еремин Н.Н., Талис Р.А.* (2007) Компьютерное атомистическое моделирование локальной структуры, свойств смешения и стабильности твердых растворов корунд-эсколаит, корунд-гематит, гематит-эсколаит. // Сборник тезисов Международной конференции «Спектроскопия и кристаллохимия минералов». Екатеринбург. Стр. 106-107.

8. *Урусов В.С., Еремин Н.Н., Талис Р.А.* (2007) Локальная структура бинарных твердых растворов системы корунд-эсколаит-гематит. // Сборник тезисов XVI Международного совещания «Кристаллохимия и рентгенография минералов». Миасс. Стр. 60-61.
9. *Талис Р.А., Еремин Н.Н., Урусов В.С., Деянов Р.З.* (2008) Конструирование и анализ неупорядоченных атомных конфигураций в тройной оксидной системе корунд-эсколаит-гематит. // Сборник тезисов Международного молодежного форума «Ломоносов». М.: МАКС Пресс. Секция «Геология» Стр. 5.
10. *Еремин Н.Н., Талис Р.А., Урусов В.С., Горяева А.М.* (2009) Атомистическое компьютерное моделирование свойств смешения и локальной структуры тройной системы корунд-эсколаит-гематит. // Сборник тезисов Всероссийской конференции "Минералы: строение, свойства, методы исследования". Миасс. Стр. 270-272.
11. *Талис Р.А., Еремин Н.Н., Урусов В.С.* (2009) Компьютерное моделирование тройной системы корунд-эсколаит-гематит: свойства смешения и локальная структура. // Сборник тезисов Международного молодежного форума «Ломоносов». М.: МАКС Пресс. Секция «Геология» Стр. 4-5.
12. *Талис Р.А., Урусов В.С., Еремин Н.Н.* (2009) Локальная структура тройной изоморфной системы корунд-эсколаит-гематит по данным компьютерного моделирования. // Сборник тезисов V Национальной кристаллохимической конференции. Казань. Стр. 193.
13. *Еремин Н.Н., Талис Р.А., Урусов В.С.* (2011) Атомистическое компьютерное моделирование свойств смешения и локальной структуры системы твердых растворов гранатов группы уграндитов: гроссуляр-уваровит. // Сборник тезисов III-Всероссийской молодежной научной конференции "Минералы: строение, свойства, методы исследования". Миасс. Стр. 279.
14. *Талис Р.А., Гречановский А. Е., Еремин Н.Н., Урусов В.С.* (2011) Теоретический расчет свойств смешения и локальной структуры твердых растворов группы шпинели с помощью суперкомпьютера // Сборник тезисов XXX Научных чтений им. Н.В.Белова. Нижний Новгород. Стр 173.
15. *Талис Р.А., Марченко Е.И., Еремин Н.Н.* (2012) Суперкомпьютерный расчет локальной структуры твердого раствора гранатов изоморфного ряда гроссуляр-уваровит // Сборник тезисов. Материалы международной молодежной школы компьютерное моделирование новых материалов. Москва. МиСиС - 2012. Т.1. Стр. 22–23.
16. *Марченко Е.И., Еремин Н.Н., Талис Р.А.* (2012) Уточнение локальной структуры в системе корунд-эсколаит с помощью атомистических суперкомпьютерных расчетов // Сборник тезисов IV Всероссийской молодежной научной конференции "Минералы: строение, свойства, методы исследования". Миасс. Стр. 239-240.