

01;05

©1993 г.

О ПРИМЕНИМОСТИ СРЕДНЕСФЕРИЧЕСКОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ К АНАЛИЗУ СТРУКТУРЫ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ РАСПЛАВОВ

А.М.Ермолаев, И.В.Милютин, В.А.Хрисанов

Рассматривается возможность получения структурных характеристик многокомпонентных стеклообразующих расплавов методом среднесферического приближения (ССП). Сравнивались парные функции радиального распределения для расплавов состава $0.69 \text{ SiO}_2 \cdot 0.27 \text{ M}_2\text{O} \cdot 0.04 \text{ Nd}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) при температуре 1580 К, полученные статистическим моделированием методом Монте-Карло и в рамках СПП. Обнаружена близость основных структурных характеристик (положений максимумов и минимумов, координационных чисел) катион-анионных распределений. Особый интерес СПП представляет с точки зрения получения информации об окружении ионов редкоземельного активатора, концентрация которых в исследуемых расплавах мала.

Введение

Моделирование структуры активированных ионами редкой земли стеклообразующих расплавов вследствие относительно малой концентрации активатора требует рассмотрения взаимодействия большого числа частиц, что связано со значительными затратами машинного времени. Это стимулирует поиск методов, позволяющих получать необходимую информацию при меньшем объеме вычислений.

В изучении структуры расплавов солей успешно пользуются среднесферическим приближением (ССП). В частности, в [1] проведено сравнение СПП и обобщенного СПП для двухкомпонентных смесей твердых сфер различных диаметров, имеющих заряды ± 1 , вычисленных методами Монте-Карло (МК) и в рамках гиперцепного приближения. При этом отмечалось, что функции радиального распределения (ФРР) в СПП в целом хорошо качественно сравнимы с соответствующими ФРР, полученными в результате МК моделирования, если различия в диаметрах частиц не очень велики. Применимость СПП к исследованию структуры ионных расплавов MX_2 -типа рассматривалась в работе [2]. Обсуждалась и возможность получения методом СПП структура характеристик расплавов конкретных веществ, например, NaCl [3] и UO_2 [4]. В настоящем

исследовании сравниваются структурные характеристики многокомпонентных стеклообразующих расплавов, полученные методом МК, с аналогичными структурными характеристиками, вытекающими из применения к этим же системам теории ССП. Наблюдаемая при этом близость катион-анионных распределений позволяет надеяться, что ССП при соответствующем выборе параметров окажется применимым к исследованию некоторых систем со значительной степенью ковалентности.

Процедура моделирования и применение теории ССП

Моделирование методом МК проводилось согласно алгоритму Метрополиса [5] с использованием периодических граничных условий. Образующие сплав ионы размещались в кубической ячейке, размеры которой определялись через плотность моделируемого расплава. Плотность расплава, содержащего Na_2O , соответствует значению, приведенному в работе [6] для комнатной температуры, с учетом данного там же коэффициента термической дилатации. Плотность расплава с Li_2O получена интерполяцией экспериментальных данных, а его тепловое расширение соответствовало расширению неактивированного расплава [7]. В результате плотности активированных расплавов имели при исследуемой температуре значения 2.68 и 2.92 г/см³ для литиевого и натриевого стекол соответственно.

Первоначально 160 ионов (36Si^{4+} , 92O^{2-} , 28M^+ , 4Nd^{3+}) случайным образом решались в соответствующей кубической ячейке. Взаимодействие между этими ионами задавалось в виде модифицированного парного потенциала Борна-Майера-Хаггинса [8]. Термодинамическая модель изучаемого расплава получалась выполнением $4 \cdot 10^5$ попыток сдвига ионов при температуре 3100 К и $2.5 \cdot 10^5$ попыток сдвига после понижения температуры до 1580 К. При этом обеспечивалось принятие 40–50% выполняемых попыток сдвига ионов каждого сорта. Результаты усреднены по десяти независимо полученным идентичным моделям расплавов. Анализ получаемых конфигураций проводился в ходе выполнения последних $1.5 \cdot 10^5$ попыток сдвига. Статистический объем по каждому составу насчитывал более 600 анализируемых типичных конфигураций.

В теоретических расчетах мы следовали решению ССП для заряженных твердых сфер [9,10]. Парциальные ФРП в ССП были получены с применением техники численного интегрирования, описанной в работе [11]. Помимо температуры и концентраций ионов список параметров включал заряды ионов и их диаметры. Как и в моделировании методом МК, заряды полагались равными валентным. Для выбора диаметров, задаваемых в ССП, отдельно был проведен расчет модели чистого кремнезема со структурными характеристиками, наиболее близкими к наблюдаемым. С целью сохранения расстояния Si-O равным 1.65 Å, что близко к наблюдаемому в эксперименте, в расчетах фиксировалась величина $r_{\text{Si-O}} = (\sigma_{\text{Si}} + \sigma_{\text{O}})/2$, где σ_{Si} и σ_{O} — диаметры твердых сфер, приписываемых соответственно ионам кремния и кислорода. Наиболее близкую к тетраэдрической координацию ионов кремния ионами кислорода обеспечивали значения $\sigma_{\text{Si}} = 1.6 \text{ Å}$ и $\sigma_{\text{O}} = 1.7 \text{ Å}$.

При переходе к многокомпонентным составам указанные диаметры ионов кремния и кислорода сохранялись, а диаметры щелочных катионов

Таблица 1. Диаметры твердых сфер σ_i , приписанных ионам расплавов при расчете методом ССП.

Ион i	σ_i , Å
Si ⁴⁺	1.6
O ²⁻	1.7
Li ⁺	2.5
Na ⁺	2.9
Nd ³⁺	3.5

подбирались такими, чтобы расстояния катион — анион были близки к экспериментально наблюдаемым в расплавах силикатов, содержащих оксиды этих щелочных металлов [12]. Диаметр ионов неодима принят таким, чтобы расстояния Nd-O соответствовало среднему расстоянию, полученному из моделирования методом МК. Выбранные для теоретических расчетов значения диаметров ионов всех сортов приведены в табл. 1.

Обсуждение результатов

По результатам расчетов структуры стеклообразующих расплавов в рамках рассматриваемых двух методов были построены парциальные ФРР и вычислены координационные числа. Величины парциальных ФРР есть отношение вычисленных концентраций атомов к их средней концентрации. Из сравнения соответствующих функций следует, что ССП в целом не дает приемлемого совпадения с результатами численного моделирования в части распределения катион-катион. Однако между распределениями катион-анион, полученными с использованием двух указанных различных методов, наблюдаются удовлетворительные совпадения основных структурных характеристик. Причем если положения первых максимумов определяются здесь подбором диаметров твердых сфер, то близость остальных характеристик отнюдь не является тривиальной. В табл. 2 приведены положения максимумов и минимумов ФРР и соответствующие координационные числа, полученные обоими методами. Отсутствие положения второго максимума некоторых ФРР, полученных методами МК, означает, что он расположен за пределами основной ячейки.

Сравнение ФРР катион-анион показывает, что наилучшее совпадение наблюдается в распределении ионов кислорода вокруг слабого катиона. В свою очередь среди этих ФРР функции g_{M-O} , полученные каждым из рассматриваемых методов, обнаруживают наибольшую близость. Это свидетельствует о сильной зависимости надежности результатов, получаемых в рамках ССП, от величины заряда. Нет оснований считать, что в расплавах и стеклах заряды ионов совпадают с валентными. Дополнительно в рамках ССП был проведен расчет ФРР состава с Li₂O с использованием дополнительных зарядов, которые в единицах элементарного заряда для ионов кремния, лития, неодима и кислорода полагались равными соответственно 2.9, 0.9, 2.1 и 1.5. При этом соблюдалось условие электронейтральности системы. Результаты приведены в табл. 3. В итоге, как следует из табл. 2 и 3, выявлено, что таким способом можно влиять на положения первых и вторых максимумов и, следовательно, на значения координационных чисел. В частности, распределение Nd-O

Таблица 2. Основные структурные характеристики парных радиальных распределений, полученных методами МК и ССП.

ФРР	М	Первый максимум, Å		Первый минимум, Å		Координационное число n		Второй максимум, Å	
		МК	ССП	МК	ССП	МК	ССП	МК	ССП
M-M	Li	2.70	2.62	4.70	3.85	6.0	3.13	—	5.37
		(1.84)	(1.94)	(0.82)	(0.9)				(1.07)
M-O	Na	3.05	2.90	5.00	4.18	5.7	3.79	6.30	6.09
		(1.6)	(2.73)	(0.81)	(0.84)				(1.08)
M-O	Li	2.10	2.10	2.90	2.90	4.1	4.42	3.90	4.12
		(1.66)	(5.09)	(0.84)	(0.70)				(1.26)
M-O	Na	2.30	2.30	3.10	3.23	4.1	5.79	4.10	4.33
		(1.66)	(5.00)	(0.82)	(0.72)				(1.20)
Nd-M	Li	3.50	3.28	5.05	5.03	7.0	6.8	—	5.90
		(1.82)							(1.89)
Nd-M	Na	3.80	3.30	5.30	4.49	6.9	4.66	—	6.31
		(1.90)							(2.28)
Nd-Nd	Li	3.4	3.88	5.80	5.53	1.08	1.25	—	6.31
		(2.7)							(2.14)
Nd-Nd	Na	4.0	3.85	5.50	5.56	0.94	1.24	—	6.54
		(2.3)							(2.27)
Nd-O	Li	2.60	2.60	3.50	3.30	7.9	6.24	4.95	4.59
		(3.21)	(7.35)	(0.60)	(0.35)				(1.53)
Nd-O	Na	2.60	2.60	3.50	3.33	6.9	6.51	4.80	4.59
		(3.43)	(7.80)	(0.56)	(0.33)				(1.53)
O-O	Li	2.55	2.23	3.7	3.69	9.4	8.88	4.8	4.5
		(2.40)	(2.69)	(0.63)	(0.12)				(9.83)
O-O	Na	2.60	2.23	3.8	3.69	8.8	8.60	4.90	4.57
		(2.57)	(2.75)	(0.64)	(0.08)				(1.52)

П р и м е ч а н и е. Цифры в скобках соответствуют высоте (глубине) максимума (минимума).

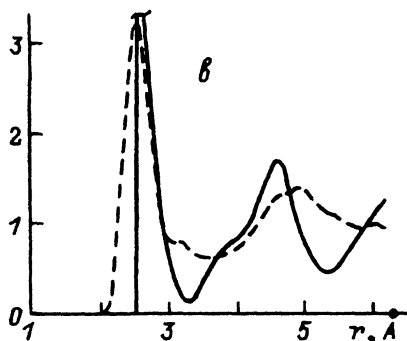
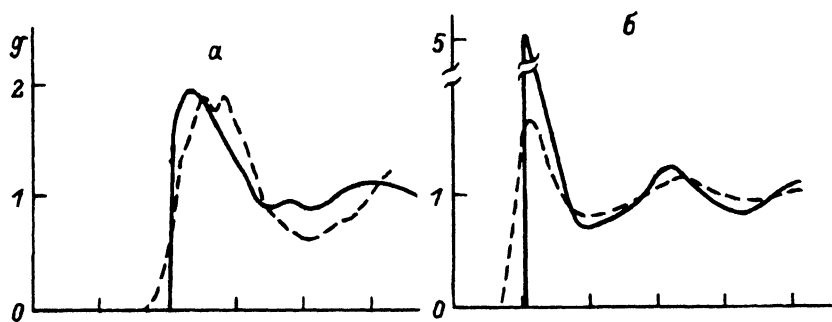
становится значительно ближе к полученному из численного эксперимента.

Особый интерес представляет возможность получения с использованием ССП функций распределения ионов различных сортов вокруг иона неодима. Получение такой информации методами численного моде-

Таблица 3. Основные структурные характеристики литиевосиликатного расплава, вычисленные методом ССП с использованием дольных зарядов ионов $z_{Si} = 2.9$, $z_{Li} = 0.9$, $z_{Nd} = 2.1$, $z_O = -1.5$ ат.ед.

ФРР	Первый максимум	Первый минимум	Координатное число n	Второй максимум
Li-Li	2.60 (1.85)	3.87 (0.93)	3.20	5.7 (1.07)
Li-O	2.10 (4.80)	3.02 (0.66)	5.10	4.22 (1.24)
Nd-Li	3.21 (1.84)	5.13 (0.90)	7.28	6.18 (1.10)
Nd-Nd	3.81 (1.91)	5.53 (0.82)	1.34	6.68 (1.17)
Nd-O	2.60 (5.91)	3.44 (0.49)	7.13	4.7 (1.37)
O-O	2.31 (2.17)	3.76 (0.37)	9.62	4.73 (1.31)

Примечание: Цифры в скобках — высоты (глубины) соответствующих максимумов (минимумов) функции.



ФРР $g(r)$ для литиевосиликатного расплава при температуре $T = 1580$ К, полученные методами МК (штриховая линия) и ССП с использованием валентных зарядов ионов (сплошная линия).

лирования затруднено вследствие малой концентрации редкоземельных ионов. Наиболее остро эта проблема встает при получении функций g_{Nd-Nd} .

На рисунке в качестве примера показаны ФРР g_{Nd-O} (а), g_{Nd-Li} (б) и g_{Li-O} (в) для расплава, модифицированного оксидом лития, полученные из численного моделирования и из расчета в рамках ССП.

Выводы

1. Показана возможность получения некоторых основных структурных характеристик многокомпонентных стеклообразующих расплавов методом ССП. Согласие с результатами машинного эксперимента наблюдается прежде всего в катион-анионных распределениях. Это согласие тем больше, чем меньше электростатическая сила катиона.

2. Варьирование зарядов ионов, являющихся параметрами ССП, позволяет добиться сближения структурных характеристик, получаемых обоими методами.

3. Применение ССП позволяет получать качественную информацию о распределении ионов, концентрация которых мала. Сравнение таких распределений с данными машинного эксперимента представляет несомненный интерес, вызванный трудностями получения статически надежных результатов в рамках традиционных методов моделирования.

Список литературы

- [1] *Adamo M.C., Caccamo C., Pizzimenti G.* // J. Chem. Phys. 1983. Vol. 78. N 1. P. 357-364.
- [2] *Cantor R.* // Czechoslovak. J. Phys. 1991. Vol. 41. N 2. P. 157-165.
- [3] *Abramo M.C., Caccamo C., Pizzimenti G. et al.* // J. Phys. C. 1976. Vol. 9. N 21. P. L593-L597.
- [4] *Bhijan L.B., March N.H., Abramo M.C. et al.* // Mol. Phys. 1977. Vol. 34. N 3. P. 755-764.
- [5] *Metropolis N.A. et al.* // J. Chem. Phys. 1953. Vol. 21. N 6. P. 1087-1092.
- [6] *Komiyama T.* // Bull. Govern. Industr. Res. Inst. (Osaka) 1974. Vol. 25. N 2. С. 84.
- [7] *Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П.* Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. Л.: Наука, 1973. Т. 1. 168 с.
- [8] *Soules T.F.* // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 72. N 11. P. 6314- 6315.
- [9] *Blum L.* // Mol. Phys. 1975. Vol. 30. N 5. P. 1529-1535.
- [10] *Blum L., Hoye J.S.* // J. Phys. Chem. 1977. Vol. 81. N 13. P. 1311-1316.
- [11] *Процукевич И.А.* // Расплавы. 1990. № 1. С. 109-111.
- [12] *Waseda Y., Toguri J.M.* // Trans. Iron and Steel Inst. Jap. 1977. Vol. 17. P. 601-603.

Криворожский педагогический
институт

Поступило в Редакцию
28 октября 1992 г.