

# Компьютерное моделирование структуры и свойств некристаллических оксидов

Д.К.Белашенко

Московский государственный институт стали и сплавов (технологический университет)  
117936 Москва, Ленинский просп., 4, факс (095) 237–8007

Обобщены результаты исследований строения и свойств некристаллических (жидких и аморфных) оксидных систем методами компьютерного моделирования. Рассмотрены модели простых оксидов, гомологических рядов некристаллических оксидов, двойных и многокомпонентных оксидных систем. Обсуждены результаты моделирования процессов переноса ионов. Показано, что ионная теория оксидов позволяет хорошо предсказывать структурные и термодинамические свойства оксидных систем, за исключением фосфатных и некоторых других. Библиография — 222 ссылки.

## Оглавление

|                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------|-----|
| I. Введение                                                     | 811 |
| II. Построение моделей оксидных систем                          | 811 |
| III. Основные характеристики структуры некристаллических систем | 813 |
| IV. Модели простых некристаллических оксидов                    | 814 |
| V. Моделирование рядов некристаллических оксидов                | 822 |
| VI. Моделирование двойных некристаллических оксидных систем     | 829 |
| VII. Моделирование многокомпонентных систем                     | 840 |
| VIII. Моделирование процессов переноса ионов                    | 841 |
| IX. Заключение                                                  | 841 |

## I. Введение

В настоящем обзоре рассмотрены результаты исследований строения и свойств некристаллических (жидких и аморфных) оксидных систем, полученные такими мощными компьютерными методами, как метод молекулярной динамики (МД), статической релаксации (СР), Монте–Карло (МК) и обратного Монте–Карло. Общие вопросы моделирования подробно рассмотрены в ряде обзоров (например,<sup>1–8</sup>), и мы не будем их касаться, ограничившись анализом особенностей приложения указанных выше методов к оксидным системам.

Результаты многих экспериментальных исследований оксидных систем свидетельствуют о значительном вкладе ионной связи в межатомное взаимодействие. Это обусловлено высокой электроотрицательностью кислорода. Тем не менее, при моделировании структуры и свойств оксидов важен учет ковалентной составляющей связи. Ковалентное взаимодействие описывается с помощью трехчастичных потенциалов, работа с которыми резко увеличивает время вычислений. Поскольку для оксидных систем нельзя пренебрегать ионным вкладом, требуется включить в рассмотрение и кулоновское взаимодействие. При построении модели оксида со смешанной ионно-ковалентной связью появляется слишком много силовых параметров, расчет которых *ab initio* представляет собой очень трудную задачу. Поэтому модель

приходится упрощать. Выбор чисто ионного варианта взаимодействия имеет значительные преимущества. Сомнения в возможности ионной схемы были устранены в работе<sup>9</sup>, где удалось построить чисто ионную модель некристаллического SiO<sub>2</sub> (с зарядами ионов 4+ и 2–). Структура и энергия оксида в такой модели соответствовали экспериментальным данным.

В последнее время ионная модель некристаллических оксидов находит широкое применение. Проведено моделирование свойств многих простых и сложных оксидов, а также других родственных им систем (в частности оксифторидов). Обсуждение и анализ полученных результатов — задача настоящего обзора.

## II. Построение моделей оксидных систем

### 1. Потенциалы межчастичного взаимодействия в оксидах

Применимость ионной теории для построения модели оксидных систем обуславливается значительной разностью электроотрицательностей кислорода (3.5 по Полингу) и большинства металлов (0.9 у Na, 1.0 у Ca, 1.5 у Al и т.д.). Например, для CaO разность электроотрицательностей составляет ~2.5 и степень ионности связи Ca–O близка к 76%. Для SiO<sub>2</sub> степень ионности составляет ~51%. Поэтому, несколько упрощая ситуацию, можно приписать частице кислорода формальный заряд –2e (e — элементарный заряд), частицам Ca, Al, Si — соответственно +2e, +3e, +4e. В случае ионной связи потенциал взаимодействия двух частиц является парным и записывается обычно в форме потенциала Борна–Майера или потенциала Полинга (см., например,<sup>10</sup>). Выражение для потенциала Борна–Майера имеет вид

Д.К.Белашенко. Доктор технических наук, профессор МИСИС. Телефон (095) 230–4667, e-mail: dkbel@bel.misa.ac.ru. Область научных интересов: физическая химия, металлофизика, теория жидкостей.

Дата поступления 12 марта 1996 г.

$$u_{ij}(r) = Z_i Z_j \frac{e^2}{r} + B_{ij} \exp\left(-\frac{r}{R_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r^6} - \frac{D_{ij}}{r^8}, \quad (1)$$

где  $r$  — расстояние между центрами ионов  $i$  и  $j$ ,  $Z_i$ ,  $Z_j$  — заряды  $i$ -го и  $j$ -го ионов соответственно в единицах элементарного заряда  $e$ ,  $B_{ij}$  и  $R_{ij}$  — параметры, учитывающие отталкивание ионных оболочек,  $C_{ij}$  и  $D_{ij}$  — параметры, учитывающие диполь-дипольное и диполь-квадрупольное взаимодействия соответственно. Частным случаем потенциала (1) является потенциал Борна–Майера–Хатгинса (БМХ),<sup>10</sup> в котором параметры  $B_{ij}$  и  $R_{ij}$  выражаются через радиусы ионов  $r_i$  и  $r_j$

$$B_{ij} = b \left(1 + \frac{Z_i}{n_i} + \frac{Z_j}{n_j}\right) \exp\left(\frac{r_i + r_j}{R_{ij}}\right), \quad (2)$$

где  $b = 0.211$  эВ,  $n_i$  и  $n_j$  — числа электронов во внешней заполненной оболочке ионов  $i$  и  $j$  соответственно (2 для Li, 8 для O и т.д.),  $r_i$  и  $r_j$  — радиусы  $i$ -го и  $j$ -го ионов. Важным является свойство потенциала (1) убывать на малых расстояниях для пар ионов противоположного знака. При  $r \rightarrow 0$  второй член в выражении (1) стремится к  $B_{ij}$ , а первый — к  $-\infty$ . Такие потенциалы следует применять с осторожностью, чтобы при моделировании не происходил коллапс системы (неограниченное сближение ионов). В работе<sup>11</sup> показано, что коллапс может происходить при значениях  $B_{ij}$  менее критического ( $B_{ij} < B_{ij}^{\text{кр}}$ ). Критическое значение для оксида  $M_mO_n$  определяется формулой

$$B_{ij}^{\text{кр}} = -\frac{Z_i Z_j e^2}{0.5413 R_{ij}}. \quad (3)$$

Обычно полагается  $R_{ij} = 29$  пм.<sup>9</sup>

Однако даже при  $B_{ij} > B_{ij}^{\text{кр}}$  коллапс может происходить при моделировании сильно сжатых систем, если расстояние между ионами противоположного знака станет меньше  $r_*$  — координаты максимума потенциала (1), определяемой условием

$$r_*^2 \exp\left(-\frac{r_*}{R_{ij}}\right) = -Z_i Z_j e^2 \frac{R_{ij}}{B_{ij}}. \quad (4)$$

Потенциал Полинга записывается в следующем виде:

$$u_{ij}(r) = \frac{Z_i Z_j e^2}{r} + \frac{B_{ij}}{r^n} - \frac{C_{ij}}{r^6} - \frac{D_{ij}}{r^8}. \quad (5)$$

Здесь параметр  $n$ , как правило, изменяется в интервале от 8 до 10. Потенциал Полинга стремится к бесконечности при  $r \rightarrow 0$ , так что коллапс невозможен.

Впервые значения потенциалов БМХ и Полинга для близких к оксидам систем (галогенидов щелочных металлов) были определены в работах<sup>10,12</sup>. Подгонку этих параметров проводили по таким известным экспериментальным характеристикам кристаллических соединений, как плотность, сжимаемость, энергия системы. По достигнутому уровню точности моделирования указанных свойств потенциал БМХ оказался лучше потенциала Полинга. В общем случае члены, учитывающие диполь-дипольные и диполь-квадрупольные взаимодействия, в выражении (1) играют небольшую роль. Например, для жидкого KCl полная энергия при 1045 К составляет  $-730.2$  кДж·моль<sup>-1</sup>, а вклады от этих взаимодействий соответственно равны  $-26.5$  и  $-4.1$  кДж·моль<sup>-1</sup> (см.<sup>13</sup>). В оксидах они еще менее существенны. Поэтому часто эти члены просто опускают.

Для кристаллических оксидов MO ( $M = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$ ) параметры потенциалов Борна–Майера были рассчитаны по значениям параметров решетки и диэлектрическим постоянным.<sup>14</sup> Парные потенциалы для таких оксидов, а также для SiO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, силикатов рассмотрены

в работе<sup>15</sup>. Параметры взаимодействия для пар M–O ( $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ) оценены в исследовании<sup>16</sup>.

Несмотря на простоту, потенциалы (1) либо аналогичные потенциалы с добавками вкладов типа потенциала Морза можно использовать для описания кристаллических структур кварца, кристобалита, оксида бора, а также структуры жидких оксидов системы Na<sub>2</sub>O–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (анортита).<sup>17</sup>

Если при моделировании не требуется рассчитывать энергию системы и связанные с ней характеристики, то достаточно знать силовую функцию  $F(r) = -du/dr$ . В ряде работ (например, в статье<sup>18</sup>) использовали силовую функцию типа функции Полинга

$$F_{ij}(r) = \frac{Z_i Z_j e^2}{r^2} \left[1 + \text{sgn}(Z_i Z_j) \left(\frac{r_i + r_j}{r}\right)^n\right]. \quad (6)$$

Здесь  $\text{sgn}$  принимает значение  $+1$  или  $-1$  в зависимости от знака аргумента ( $Z_i Z_j$ ), а параметр  $n$  изменяется обычно в пределах от 8 до 10.

Для кремнезема были предложены парные потенциалы типа потенциала Борна–Майера, имеющие более сложную форму.<sup>19</sup> Параметры потенциалов подбирались таким образом, чтобы получить согласие с экспериментальными данными по устойчивости кристаллов  $\alpha$ -кварца,  $\alpha$ -кристобалита, коезита и стишовита.

Авторы работы<sup>20</sup> рассчитали потенциалы взаимодействия пар M–O ( $M = \text{Ca, B, Al, Si, V}$ ) с помощью «магической» формулы Малликена,<sup>21</sup> которая учитывает ионно-ковалентный характер связи. Полученные зависимости потенциалов от  $r$  аппроксимировали выражением Полинга

$$U_{ij}(r) = \frac{Z_i Z_j e^2}{r} \left[1 + \text{sgn}(Z_i Z_j) \left(\frac{r_i + r_j}{r}\right)^n (n+1)^{-1}\right]. \quad (7)$$

Для всех оксидов полагали  $n = 10$ . Вычисленные формальные заряды не совпали с нормальными степенями окисления металлов.

| Оксид <sup>a</sup>             | $Z_1$ | $Z_2$ | $r_1$ , пм | $r_2$ , пм |
|--------------------------------|-------|-------|------------|------------|
| CaO                            | 1.46  | –1.46 | 102.0      | 133.0      |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 2.34  | –1.56 | 10.0       | 140.0      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.55  | –1.70 | 42.5       | 140.0      |
| SiO <sub>2</sub>               | 2.30  | –1.15 | 30.1       | 120.4      |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 3.65  | –1.46 | 40.1       | 133.0      |

<sup>a</sup> Нумерация атомов: 1 — M, 2 — O.

Авторами работы<sup>20</sup> была проведена также оптимизация величин  $Z_i$  и  $r_i$  по результатам квантовохимических расчетов тройных систем, включающих Ca, B, Al, Si, V и O. При этом, в частности, получили  $Z_0 = -1.46$ ,  $Z_{\text{Si}} = 2.92$  и  $Z_{\text{V}} = 3.65$ . В дальнейшем для расчета профилей ионно-ковалентных парных и трехчастичных потенциалов в оксидах кремния, алюминия, фосфора и т.п. применяли квантовохимический метод MNDO.<sup>22–26</sup> В ряде других работ подбор эффективных зарядов ионов, меньших стандартной степени окисления, также позволил получить неплохое согласие расчетных и экспериментальных данных о структуре некристаллических оксидов в рамках модели парного взаимодействия, учитывающей неявным образом ионно-ковалентный характер связи. Однако использование такой модели трактовки промежуточной связи может вызвать затруднения при расчете термодинамических свойств.

Потенциалы Борна–Майера использовались при моделировании структуры и свойств соединений LiNbO<sub>3</sub> и KNbO<sub>3</sub> (см.<sup>27</sup>). Для всех пар ионов было принято, что  $B_{ij} = 1822$  эВ и  $R_{ij} = (r_i + r_j)/12.36$ . Заряды и радиусы ионов подбирались так, чтобы получить наилучшее согласие с наблюдаемыми фоновыми спектрами. Для кислорода в KNbO<sub>3</sub> пришлось выбрать два значения  $r_i$ , соответствующих двум различным

позициям в решетке. Формальные заряды  $Z_O$  сильно отличаются от обычно принятой величины  $-2$ . Для системы  $Li_2O-B_2O_3$  применялись парные потенциалы типа БМХ. Радиусы ионов равнялись 93 ( $Li^+$ ), 74 ( $B^{3+}$ ) и 142 пм ( $O^{2-}$ ) а заряды соответственно, 1, 3 и  $-2$ .<sup>28</sup>

Описание межчастичного взаимодействия в ковалентном варианте проводится на основе трехчастичных потенциалов. Энергия системы записывается в виде

$$U = U_0 + C_2 \sum_i \sum_j u(r_{ij}) + C_3 \sum_i \sum_j \sum_k v(r_{ij}, r_{jk}) \quad (8)$$

Здесь  $U_0$  — энергия идеального кристалла,<sup>†</sup>  $C_2$ ,  $C_3$  — коэффициенты; функции  $u(r_{ij})$  и  $v(r_{ij}, r_{jk})$  описывают изменение энергии из-за растяжения (сжатия) связей и искажения валентных углов соответственно. Коэффициенты  $C_2$  и  $C_3$  подбираются таким образом, чтобы получить наилучшее согласие результатов моделирования и экспериментально установленных характеристик оксида (колебательные спектры и междядерные расстояния). Наиболее простой вид функций  $u(r_{ij})$  и  $v(r_{ij}, r_{jk})$  был предложен Китингом<sup>29</sup>

$$u(r_{12}) = |r_1 - r_2|^2 - d_0^2,$$

где  $r_1$  и  $r_2$  — радиусы-векторы соседних ионов,  $d_0$  — равновесная длина связи,

$$v(r_{ij}, r_{jk}) = [\cos\theta(ijk) - \cos\theta_0(ijk)]^2, \quad (9)$$

где  $\theta(ijk)$  — угол между связями  $i-j$  и  $j-k$ , а  $\theta_0(ijk)$  — соответствующий равновесный угол. Суммирование в выражении (8) проводится по ближайшим соседям центральной частицы. Особенно часто трехчастичный потенциал применяли для кремния (см., например,<sup>30</sup>). Если в ионном варианте выбор начального состояния при моделировании мало существен (это может быть кристаллическая решетка или случайная система ионов), то в «ковалентном варианте» приходится специально «готовить» начальное состояние, в котором к.ч. фиксированы (например, 4 у Si и 2 у O). Такая подготовка начального состояния требуется, как правило, и при моделировании «рыхлых» систем обратным методом Монте-Карло.

В работе<sup>31</sup> для кремнезема был выбран парный потенциал Ми (см., например,<sup>32</sup>)

$$u = \frac{a}{r^n} - \frac{b}{r^m},$$

где  $10 \leq n \leq 12$  и  $4 \leq m \leq 6$ ; а для трехчастичного вклада — потенциал Аксильрода-Теллера, описывающий взаимодействие трех диполей<sup>33</sup>

$$v = c(3\cos\alpha \cdot \cos\beta \cdot \cos\gamma + 1)(r_1 r_2 r_3)^{-3},$$

где  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $r_3$  — стороны треугольника, образованного диполями, а  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  — его углы,  $c$  — подгоночный коэффициент. По экспериментальным данным для  $SiO_2$  были подобраны коэффициенты для низко- и высокотемпературных кристобалита и кварца. Для пар Si-Si были использованы данные для чистого кремния и потенциал  $u(r)$  выбран в форме потенциала Леннарда-Джонса. В итоге удалось получить модель чистого кремния, устойчивого в решетке алмаза. Для пар O-O были использованы свойства молекул  $O_2$  и  $O_3$  (потенциал Леннарда-Джонса). При этом было получено соответствующее литературным данным значение энергии диссоциации кислорода, но стабильной конфигурацией молекулы  $O_3$  оказалась линейная, а не треугольная. Для пар Si-O также использовался потенциал Леннарда-Джонса. Остальные параметры модели подгоняли, добиваясь согласия между

результатами расчетов и экспериментальными данными для кристаллического кремнезема. Рассчитанные *ab initio* потенциалы были использованы в работе<sup>34</sup> для описания параметров решеток и температур плавления оксидов  $MgO$ ,  $Mg_2SiO_4$  и  $MgSiO_3$ .

В ряде исследований применялись комбинированные потенциалы для оксидов, включающие как ковалентные, так и ионные вклады. Авторы статьи<sup>35</sup> моделировали стекла системы  $Na_2O-SiO_2$ , используя комбинацию потенциала Китинга (9) для троек атомов, включающих Si и O, и потенциала Леннарда-Джонса для пар Na-Si и Na-O. Аналогичный прием применен для моделирования стекол типа  $Na_2O-B_2O_3$  (см.<sup>36</sup>). Для троек O-B-O и O-B-B выбрали трехчастичный потенциал, а для пар, включающих Na, — парный потенциал Борна-Майера (1).

Из изложенного видно, что при выборе функциональной формы межчастичных потенциалов имеется определенный произвол. После выбора этой формы значения параметров потенциала могут быть определены достаточно точно по свойствам кристалла или жидкости. Чем сложнее форма потенциала, тем более трудоемка работа по определению его параметров и тем более он специфичен.

## 2. Особенности методики построения моделей оксидов

Если рассматриваются не малые кластеры, а объемные фазы, то модели помещаются в основной куб с периодическими граничными условиями, и при расчете кулоновских вкладов в энергию и силы взаимодействия необходимо проводить суммирование по Эвальду, учитывая все пары частиц в кубе (см., например,<sup>6, 13, 37, 38</sup>). Процедуры суммирования по Эвальду дают хорошую точность, но требуют относительно большого времени счета. Поэтому были предложены аппроксимации, описывающие не только сферически симметричные вклады, но и поправки на кубическую симметрию (например, аппроксимация Ансена<sup>39</sup>, представляющая энергию взаимодействия в виде экспоненциально-полиномиального ряда и дающая ошибку порядка 0.1%). Попытки оборвать суммы Эвальда и ограничиться только сферически-симметричной частью потенциала в общем случае приводят к существенной потере точности,<sup>40, 41</sup> хотя и ускоряют счет.

При построении моделей для температур  $T > 0$  применяют методы МД и МК. Для построения моделей аморфных фаз при  $T = 0$  К хорошо работает алгоритм непрерывной статической релаксации (НСР).<sup>42</sup> В этом алгоритме на каждом шаге частицы смещаются в сторону действия суммарной силы на одну и ту же длину. Длина смещения выбирается так, чтобы обеспечить эффективную релаксацию системы. Вначале длина может быть относительно большой (например, 50 пм), а затем по мере приближения к состоянию равновесия постепенно уменьшается до  $\sim 0.1-1$  пм. Уменьшение длины смещения проводится, когда потенциальная энергия системы перестает монотонно убывать. Метод НСР имеет тот же недостаток, что и метод МД: он не гарантирует достижение глобального минимума энергии, однако при невысоких температурах этим методом можно достичь гораздо более устойчивых состояний, чем методом МД.<sup>42</sup>

## III. Основные характеристики структур некристаллических систем

Основными структурными характеристиками некристаллических многокомпонентных систем являются парциальные парные корреляционные функции (ППКФ)  $g_{ij}(r)$ , дающие вероятность обнаружения пары частиц сортов  $i$  и  $j$  на расстоянии  $r$ . Они нормированы так, что при  $r \rightarrow \infty$  все  $g_{ij}(r) \rightarrow 1$ . Эти функции непосредственно рассчитываются в методах МД и НСР. Можно также рассчитывать распределения азимутальных углов  $\theta$ (ВАС) для троек атомов В-А-С, в которых атомы В и С принадлежат к ближайшим соседям

<sup>†</sup> Идеальным считается кристалл, в котором длины всех связей и углы между связями равны равновесным значениям; равновесный угол определяется видом кристаллической решетки.

центрального атома А. Эти распределения особенно информативны в «рыхлых» системах с цепочечной или сетчатой структурой. Построение многогранников Вороного<sup>43,44</sup> для «рыхлых» систем мало интересно из-за чрезвычайно большого их разнообразия; при этом ни один тип многогранников не встречается сколько-нибудь часто.

Анализ процессов полимеризации проводится путем построения связанных групп. Это построение позволяет выявить комплексные ионы типа  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$  и т.п., которые образуются в силикатных системах и проявляют себя как устойчивые во времени образования. При поиске связанных групп следует задать расстояние Si—O ( $r_c$ ), которое определяет ближайших соседей центральной частицы; обычно оно равно координате первого минимума, соответствующей ППКФ. Аналогично можно выделить кольцевую составляющую структуры и рассчитать распределение колец по ее длине. При этом в кольцо опять-таки включаются соседи данной частицы, расположенные не далее, чем на  $r_c$ .

В работе<sup>45</sup> введены две характеристики —  $\rho_1$  и  $s$ , — определяющие степень топологической рыхлости системы. Величина  $\rho_1$  определяется как средняя высота первых пиков ППКФ

$$\rho_1 = \frac{\sum X_i X_j r_1(ij)}{d_0}. \quad (10)$$

Здесь  $X_i$ ,  $X_j$  — ионные доли частиц  $i$ -го и  $j$ -го сорта соответственно,  $r_1(ij)$  — координата первого пика ППКФ пар  $ij$ , суммирование проводится по всем парам частиц, а  $d_0 = (V/N)^{1/3}$ , где  $N$  — число частиц в объеме  $V$ . У топологически плотных систем (простых жидкостей, жидких и аморфных металлов, некристаллических галогенидов щелочных металлов и др.) величина  $\rho_1 = 1.08 \pm 0.02$ , а у рыхлых систем — ниже 1.05. Для наиболее рыхлой системы — аморфного углерода — получается  $\rho_1 = 0.608$ .<sup>46</sup>

Вторая характеристика определяется отношением

$$s = \frac{g_1}{g_{1p}},$$

где  $g_1$  — усредненное значение высоты первых пиков ППКФ, а  $g_{1p}$  — соответствующее значение для плотной системы, рассчитанное по ширине первых пиков ППКФ.<sup>45</sup> Для топологически плотных систем  $s \approx 1$ , а для рыхлых  $s > 1$ .

Существует ряд других важных физико-химических характеристик рассматриваемых систем, которые часто изучаются на моделях. К ним относятся коэффициенты самодиффузии частиц, вязкости, автокорреляционные функции скоростей, потоков и т.д., позволяющие определить колебательные спектры системы и провести сопоставление с экспериментальными данными по упругому и неупругому рассеянию излучения. Для оксидных систем работ в этом направлении сделано сравнительно мало (см., например,<sup>1–6</sup>).

В исследованиях<sup>47,48</sup> изучена роль кулоновского взаимодействия в формировании структуры и его влияние на некоторые свойства некристаллических ионных систем. Авторы статьи<sup>47</sup> рассмотрели пример эвтектики LiCl—KCl с «включенным» или «отключенным» кулоновским взаимодействием (с потенциалами БМХ). Было показано, что в нейтральной системе координаты первых пиков ППКФ всех пар определяются размерами частиц и увеличиваются при переходе от Li к K. Учет кулоновского взаимодействия (при том же объеме) приводит к падению давления, уменьшению коэффициентов самодиффузии в 2–5 раз и росту времен жизни первых координационных сфер частиц Li и K в 1.5–3 раза.

Постепенные изменения структуры и термодинамических свойств жидкости при переходе от состояния идеального газа к состоянию ионной модели оксида MO рассмотрены в работе<sup>48</sup>. Плотность системы отвечала жидкому MgO. Вза-

имодействие частиц описывали выражением (1) с переменными  $B_{ij} = B$  и  $Z_1 = -Z_2 = Z$ . Рассмотрено влияние этих параметров на форму ППКФ, величины координационных чисел (к.ч., буквенное обозначение  $z$ ), топологические характеристики и термодинамические свойства. Было установлено, что с ростом  $B$  высота пиков ППКФ монотонно возрастает. При  $B < 600$  эВ и  $Z = 0$  структура жидкости оказывается рыхлой ( $\rho_1 < 1.01$ ). При переходе при постоянных объеме и температуре от состояния идеального газа к системе MO с нейтральными частицами энтропия уменьшается на  $3.43Nk$  (где  $N$  — число частиц в модели,  $k$  — постоянная Больцмана), а при дальнейшем переходе к ионной системе с  $Z = 2$  — еще на  $1.76Nk$ . Таким образом, кулоновское взаимодействие дает несколько меньший вклад в энтропию жидкости, чем отталкивание ионных оболочек.

## IV. Модели простых некристаллических оксидов

Оксиды вида  $\text{M}_2\text{O}$  и MO не стеклуются при обычном охлаждении жидкости. Дифракционные исследования (здесь и далее имеются в виду методы рентгеноструктурного анализа и дифракции нейтронов) этих жидких оксидов, насколько нам известно, не проводились. Интенсивно исследовались указанными методами оксиды вида  $\text{M}_2\text{O}_3$  ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ),  $\text{MO}_2$  ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ),  $\text{M}_2\text{O}_5$  ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) и  $\text{MO}_3$  ( $\text{WO}_3$ ). Особенно много работ посвящено кремнезему и оксиду бора.

### 1. Модели кремнезема

Согласно дифракционным данным,<sup>49–51</sup> жидкий и аморфный  $\text{SiO}_2$  обладает структурой типа тетраэдрической сетки с к.ч. пар Si—O  $z(\text{Si—O}) = 4$ . Структурным элементом сетки является приблизительно тетраэдрический комплекс  $\text{SiO}_4^{4-}$ ; соседние тетраэдры соединяются друг с другом через общую вершину, так что атомы кислорода имеют к.ч.  $z(\text{O—Si}) = 2$ . Наиболее важными дефектами структуры являются атомы кремния с  $z(\text{Si—O}) = 3$ .<sup>52</sup>

В работе<sup>9</sup> была впервые построена ионная модель  $\text{SiO}_2$  с использованием парных потенциалов Борна—Майера. Заряды ионов Si и O равнялись 4 и –2 соответственно. Модель содержала 162 иона в основном кубе с периодическими граничными условиями. Применяли метод МД с учетом кулоновского взаимодействия по Эвальду. Параметры  $B_{ij}$  потенциала (1) для пар Si—Si, Si—O и O—O были равны 2055.4, 1729.5 и 905.6 эВ соответственно. Вначале моделировали разогрев системы до 6000 K, чтобы диффузия частиц проходила быстрее. После релаксации моделировали охлаждение до 300 K. При этом была получена модель стеклообразного кремнезема. На рис. 1 представлены ППКФ для модели  $\text{SiO}_2$ , полученные примерно с теми же потенциалами в работе<sup>53</sup>. Координата первого пика для пар Si—O  $\sim 162$  пм; это значение соответствует экспериментальным данным.<sup>49–51</sup> Примечательно, что энергия<sup>‡</sup> модели ( $-12240$  кДж·моль<sup>-1</sup> по отношению к состоянию ионов, удаленных на бесконечность) оказалась очень близкой к фактическому значению ( $-13300$  кДж·моль<sup>-1</sup>). Это означает, что ионная модель  $\text{SiO}_2$  адекватно отражает реальность.

Ионные модели кремнезема, состоящие из 375 и 3000 ионов в основном кубе, построены в работах<sup>54,55</sup>. Применялись простые силовые функции вида (6). Чтобы получить согласие с дифракционными данными, пришлось выбрать значения зарядов  $Z_1 = +2.272$  и  $Z_2 = -1.136$ . Вначале моде-

‡ Ниже при обсуждении свойств моделей будут использованы следующие обозначения:  $E$ ,  $E_{\text{кул}}$ ,  $E_{\text{кин}}$ ,  $E_{\text{об}}$  — соответственно полная, кулоновская, кинетическая (тепловая) энергии и энергия отталкивания ионных оболочек.

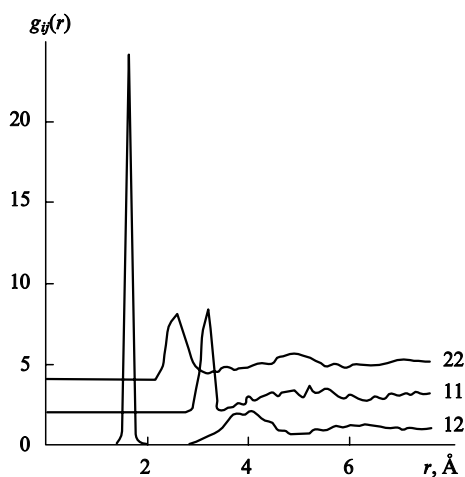


Рис. 1. Парциальные парные корреляционные функции для модели аморфного кремнезема при 0 К (метод НСР). Кривые смещены по оси ординат; цифрами обозначены пары ионов (1 — Si, 2 — O).

лировали релаксацию жидкого  $\text{SiO}_2$  при 3000–7000 К методом МД. При дальнейшем понижении температуры до  $\sim 1500$  К возникло стеклообразное состояние со структурой типа тетраэдрической сетки. Модельные ППКФ хорошо согласовывались с рентгеновскими данными по координатам пиков. Было показано, что при 300 К распределение азимутальных углов  $\text{O—Si—O}$  имеет максимум при  $109.5 \pm 10^\circ$ , а углов  $\text{Si—O—Si}$  — при  $151 \pm 18^\circ$ . Структура  $\text{SiO}_2$  — рыхлая, содержит пустоты (поры) со средним радиусом 93 пм. При моделировании охлаждения в системе наблюдавшиеся скачки теплоемкости, давления и коэффициента самодиффузии вблизи  $\sim 1500$  К были приписаны процессу стеклования.

В статье<sup>55</sup> рассчитана автокорреляционная функция скоростей, а по ней — плотность колебательных состояний в аморфном кремнеземе. Согласно с экспериментальными данными по неупругому рассеянию нейтронов получить не удалось. Было установлено, что для воспроизведения колебательного спектра лучше подходит потенциал Китинга, использованный в работе<sup>56</sup>. Хорошее согласие с экспериментальными данными получено также в исследовании<sup>57</sup> на модели с 750 частицами. Рассчитанные авторами сообщения<sup>58</sup> колебательные спектры ионов  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{O}^{2-}$  несколько отличаются от результатов измерений.

Статистику распределения пор и характер их агрегации в более крупные полости («деревья») в аморфном кремнеземе исследовали на МД-моделях из 648 атомов.<sup>59, 60</sup> Радиусы пор оказались в интервале 18–183 пм. Серию перекрывающихся пор считали «деревом». Было показано, что число «деревьев» быстро убывает с ростом числа пор в «дереве»  $N$  ( $N = 3–20$ ). Наиболее длинные «деревья» имеют приблизительно линейную форму.

Наличие пор в структуре кремнезема играет существенную роль. Ионные примеси, размещаясь в этих порах, могут увеличивать их размеры и влиять на флуктуации плотности кремнекислородной сетки. Наличием пор было объяснено<sup>61</sup> появление первого резкого дифракционного пика структурного фактора кремнезема при величине модуля вектора рассеяния  $K \approx 15 \text{ нм}^{-1}$ . В работе<sup>62</sup> это предположение было проверено методом МД-моделирования растворов  $(\text{MO})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  ( $M = \text{Li, Na, } x = 0.18–0.67$ ). Каждая модель содержала 216 частиц Si. Атомы примесей располагались в порах кремнекислородной сетки. С ростом концентрации атомов лития интенсивность первого резкого дифракционного пика структурного фактора линейно возрастала, а при добавлении натрия убывала. Такое поведение обусловлено

соотношением длин рассеяния нейтронов на порах и примесных атомах.

Модель аморфного  $\text{SiO}_2$  (246 ионов) была построена также методом НСР.<sup>63</sup> Позднее построены модели жидкого и аморфного кремнезема, содержащие по 498 ионов в основном кубе.<sup>53, 64–66</sup> Применялись парные потенциалы (1) (без учета двух последних членов) со значениями  $B_{11} = 0$ ,  $B_{12} = 1729.5$ ,  $B_{22} = 1500$  эВ и  $R_{ij} = 29$  пм. Кулоновское взаимодействие учитывали методом Эвальда–Ансена. Вначале моделировали нагрев системы до 6000–9000 К для получения равновесной структуры, затем уменьшали температуру до 2000 К. Длительность МД-прогонов составляла 500–1000 шагов по времени (один шаг соответствовал 2.04 фс). Сравним значения полной энергии для моделей  $\text{SiO}_2$  с различным числом частиц ( $n$ ) при температуре  $T = 0$  К, полученные в разных работах (в расчете на одни и те же коэффициенты  $B_{ij}$ ).

| $-E$ , кДж·моль $^{-1}$ | $n$ | Ссылки |
|-------------------------|-----|--------|
| 12245                   | 162 | 9      |
| 12487                   | 246 | 63     |
| 12414                   | 498 | 53     |

Энергия для двух последних моделей отличается всего на 0.58%, что незначительно превышает ошибку ее вычисления. В работе<sup>9</sup> энергия выше на  $\sim 200$  кДж·моль $^{-1}$ , т.е. эта модель оказывается менее устойчивой. Расхождения могут быть связаны не только с разным числом частиц, но и с различной степенью приближения системы к равновесию.

В табл. 1 приведены рассчитанные для температур 0 и 2000 К и экспериментально найденные для 300 К характеристики кремнезема. По данным таблицы видно, что ионная модель  $\text{SiO}_2$  с потенциалами (1) и (2) позволяет получить в целом хорошее согласие с экспериментальными данными. Координационные числа ионов  $\text{Si}^{4+}$  распределены следующим образом:

|                              |   |     |   |
|------------------------------|---|-----|---|
| $z(\text{Si—O})$             | 3 | 4   | 5 |
| Число ионов $\text{Si}^{4+}$ | 7 | 152 | 7 |

Таким образом,  $\sim 8.4\%$  ионов кремния имеют к.ч., равное 3 или 5, а большинство их окружено четырьмя атомами кислорода. В реальном некристаллическом кремнеземе число «дефектных» ионов кремния гораздо меньше. Значения к.ч., равные 4 и 2, найдены в работе<sup>67</sup>. Средний угол  $\text{O—Si—O}$  в моделях близок к тетраэдрическому ( $109.5^\circ$ ). Поэтому структура кремнезема имеет вид тетраэдрической сетки. Судя по значениям топологических параметров  $\rho_1$  и  $s$ , структура эта довольно рыхлая. Если объем кремнезема сжать в  $\sim 2.5$  раза, то величина  $\rho_1$  станет равной  $\sim 1.08$  и структура  $\text{SiO}_2$  окажется плотной, подобно структуре металлических стекол.<sup>11</sup>

В исследовании<sup>68</sup> построены модели жидкого кремнезема для температур 2100 и 6000 К и плотностей  $2.2–4.0 \text{ г·см}^{-3}$ . Кулоновское взаимодействие учитывали

Таблица 1. Расчетные и экспериментально найденные параметры ионной модели кремнезема.

| Параметр                        | Расчет <sup>53</sup> |                  | Эксперимент, <sup>49, 50</sup><br>300 К |
|---------------------------------|----------------------|------------------|-----------------------------------------|
|                                 | 0 К                  | 2000 К           |                                         |
| $r_1(\text{Si—Si})$ , пм        | 319                  | 317              | 312                                     |
| $r_1(\text{Si—O})$ , пм         | 161                  | 162              | 162                                     |
| $r_1(\text{O—O})$ , пм          | 257                  | 259              | 265                                     |
| $\theta(\text{O—Si—O})$ , град  | $109.2 \pm 12.9$     | $109.1 \pm 14.6$ | 109.5                                   |
| $\theta(\text{Si—O—Si})$ , град | $154.8 \pm 14.7$     | $152.7 \pm 14.5$ | $147.0 \pm 16.0$                        |
| $\rho_1$                        | 0.892                | 0.882            | —                                       |
| $s$                             | 1.59                 | 1.39             | —                                       |

суммированием по Эвальду. Были рассчитаны  $p$ - $V$ -изотермы, структурные характеристики, коэффициенты самодиффузии ионов, плотности колебательных состояний и ИК-спектры поглощения. Изучение структуры  $\text{SiO}_2$  при 6000 К и давлениях до 35 ГПа методом МД показало<sup>69</sup> повышение упорядоченности структуры расплава и величин к.ч. с увеличением давления. При сжатии стекла сильно изменяется статистика колец.<sup>70</sup>

В работах<sup>11,53</sup> предположено существование тесной связи между параметрами  $\rho_1$  и  $s$  и склонностью системы к стеклованию. Действительно, чем более рыхлая структура жидкости, тем труднее должен идти процесс кристаллизации (даже в чисто геометрическом смысле). Очевидно, этот критерий стеклования имеет кинетическую природу. Есть и термодинамическая сторона проблемы, связанная с движущей силой кристаллизации (разностью энергий Гиббса некристаллической фазы и кристалла). Однако для многих рыхлых структур с параметром  $\rho_1 < 1.0$  просматривается закономерность, согласно которой с уменьшением  $\rho_1$  склонность к стеклованию повышается. В частности, низким значением  $\rho_1$  ( $\sim 0.9$ ) объясняется хорошая стеклуемость кремнезема при обычном охлаждении на воздухе.

Чтобы исследовать размерные эффекты,<sup>71</sup> методом МД были построены большие модели аморфного кремнезема с числами ионов 648, 5184 и 41472 и плотностью  $2.2 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ . Применяли парные потенциалы типа потенциалов Полинга, но с экранированным кулоновским взаимодействием и с учетом поляризуемости ионов. Дополнительно было введено трехчастичное взаимодействие по Стиллинджеру–Веберу.<sup>72</sup> В итоге пришлось подобрать 19 параметров потенциалов. Моделировали нагрев  $\beta$ -кристобалита до 12 000 К и его постепенное охлаждение до 300 К. Расчетный структурный фактор (СФ) модели очень хорошо согласовывался с данными по рассеянию нейтронов. Согласие для ПКФ также оказалось хорошим. Было показано, что размер системы не влияет на форму ППКФ модели, однако структурные факторы немного различаются в области векторов рассеяния  $15\text{--}55 \text{ нм}^{-1}$ . Высота первого резкого дифракционного пика СФ при длине вектора рассеяния  $K = 15 \text{ нм}^{-1}$  немного увеличивается с увеличением размеров модели (от 1.25 до 1.48) и для  $N = 41472$  прекрасно согласуется с экспериментальными данными. Авторы работы<sup>71</sup> методом диагонализации динамической матрицы<sup>73</sup> рассчитали плотность колебательных состояний в  $\text{SiO}_2$ .

В работе<sup>74</sup> смоделированы процессы разрушения аморфного и кристаллического кремнезема. Модели пористого кремнезема при различных плотностях исследованы авторами статьи<sup>75</sup>.

## 2. Модели оксида бора

Согласно данным дифракционного анализа<sup>49,51,76,77</sup>, аморфный  $\text{B}_2\text{O}_3$  обладает слоистой структурой со средним к.ч. пар В–О, равным 3. Первый пик суммарной ПКФ для рентгеновского излучения, соответствующий парам В–О, расположен при 137–138 пм. Второй пик отвечает парам О–О (237 пм). Равнобедренному треугольнику со сторонами 138, 138 и 237 пм соответствует угол при вершине  $\sim 120^\circ$ . Следовательно, группы  $\text{BO}_3$  должны иметь форму сильно сплюснутой трехгранной пирамиды. Эти пирамиды сочленяются общими вершинами — атомами кислорода. В стеклообразном оксиде бора предположено существование борксолевых колец  $\text{B}_3\text{O}_3$  с углами  $120^\circ$  внутри кольца.<sup>50</sup> Добавление  $\text{Na}_2\text{O}$  к  $\text{B}_2\text{O}_3$  приводит к увеличению к.ч. бора от 3 до 4 и разрушению исходной структуры.<sup>49</sup>

Структуру стекла  $\text{B}_2\text{O}_3$  исследовали также методом ЯМР с применением изотопа  $^{11}\text{B}$  (см.<sup>78</sup>). Было обнаружено два типа позиций атомов бора в отношении 2:1. Первый тип позиций относится к борксолевым кольцам, а второй — к группам  $\text{BO}_3$ , и эти элементы структуры присутствуют в

одинаковых количествах. Углы О–В–О в этих конфигурациях близки. Однако химические сдвиги для двух типов позиций различны из-за того, что связь В–О в кольце длиннее, чем в группе  $\text{BO}_3$ .

На основании данных ЯМР и модельных расчетов корреляционных функций показано,<sup>79,80</sup> что стекло  $\text{B}_2\text{O}_3$  может содержать более протяженные элементы ближнего порядка, чем группы  $\text{BO}_3$  и борксолевые кольца, в частности  $\text{B}_3\text{O}_7$ ,  $\text{B}_3\text{O}_8$ ,  $\text{B}_4\text{O}_9$ ,  $\text{B}_5\text{O}_{10}$ ,  $\text{B}_5\text{O}_{11}$  и  $\text{B}_5\text{O}_{12}$ , в которых бор может иметь к.ч. как 3, так и 4. В этом случае по результатам моделирования можно получить значение плотности стекла, близкое к измеренной величине, что не удается сделать в рамках чисто борксолевой модели.

Следует иметь в виду, что в сравнительно небольших моделях с длиной ребра основного куба  $\sim 2 \text{ нм}$  нельзя воспроизвести неоднородности структуры нанометрового масштаба, которые обнаруживаются в реальном стекле или расплаве, например, методом рассеяния излучения на малые углы. Так, этим методом исследована структура  $\text{B}_2\text{O}_3$  ( $200\text{--}270^\circ\text{C}$ ) и ряда щелочноборатных и щелочносиликатных систем.<sup>81,82</sup> В случае  $\text{B}_2\text{O}_3$  обнаружены области размером  $\sim 1.5 \text{ нм}$ , в которых плотность ниже, чем в окружающей матрице. В щелочноборатных стеклах неоднородность обусловлена несколькими причинами — термическими флуктуациями плотности, структурной неоднородностью, сверхкритическими флуктуациями концентрации и особенностями сочленения высокощелочных структурных комплексов.

Модели аморфного оксида бора были построены в работах<sup>18,83–86</sup>. Авторы статей<sup>18,83,84</sup> ввели для описания оксида бора силовые функции (6). Параметры подбирались так, чтобы получить структуру с плоскими треугольниками  $\text{BO}_3$ . Модель из 320 ионов релаксировала в течение 1000 шагов при 6000 К. Диффузия при этом шла очень медленно. Ее можно было ускорить, уменьшив заряды ионов. Было поставлено два опыта с моделями, содержащими 192 и 1920 ионов. Температуру для каждой модели постепенно понижали от 2000 до 300 К при постоянном объеме. Энергия и давление уменьшались при охлаждении, причем температурные зависимости каждой из этих характеристик можно было предсказать в виде двух линейных участков. Если отожествить точку их пересечения с температурой стеклования и учесть ее фактическое значение ( $\sim 540 \text{ К}$ ), то для эффективных зарядов ионов получаются значения  $Z_1 = +1.125$  и  $Z_2 = -0.75$ .

Анализ моделей показал, что значения азимутальных углов О–В–О лежат в пределах  $119 \pm 6^\circ$ , углов В–О–В — в пределах  $154 \pm 20^\circ$ . В структуре доминировали кольца, содержащие шесть и более атомов В, а борксолевые кольца  $\text{B}_3\text{O}_3$  отсутствовали. Почти правильные центрированные треугольники  $\text{BO}_3$  соединены вершинами и образуют бесконечную систему слоистых элементов и перекрученных лент.

В работе<sup>87</sup> пытались с помощью специального алгоритма уменьшить ширину распределения углов В–О–В в модели  $\text{B}_2\text{O}_3$ . С этой целью зафиксировали расстояния В–О (138 пм) и В–В (239 пм;  $239 = 138\sqrt{3}$ ). Модель содержала 1680 ионов. Понижение температуры от 6000 до 300 К проводили в 5000 стадий длительностью по 1 фс каждая. При 300 К энергия составила  $-2950$  вместо  $-2975 \text{ кДж} \cdot (\text{г} \cdot \text{атом})^{-1}$  в отсутствие фиксации расстояний. Теплоемкость при фиксации была равна всего 10.3, вместо  $24.5 \text{ Дж} \cdot (\text{г} \cdot \text{ион} \cdot \text{К})^{-1}$  при обычном алгоритме. Структура окончательного стекла не содержала шестичленных борксолевых колец, т.е. фиксация углов В–О–В ( $120^\circ$ ) не приводит к образованию этих колец. Структура оксида бора является результатом сочленения треугольников  $\text{BO}_3$  общими вершинами, причем плоскости соседних треугольников не совпадают и между ними наиболее вероятен угол  $90^\circ$ . В работе<sup>85</sup> показано, что уменьшение скорости охлаждения в моделях на 6 порядков приводит к небольшому росту

**Таблица 2.** Расчетные и экспериментально найденные параметры  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

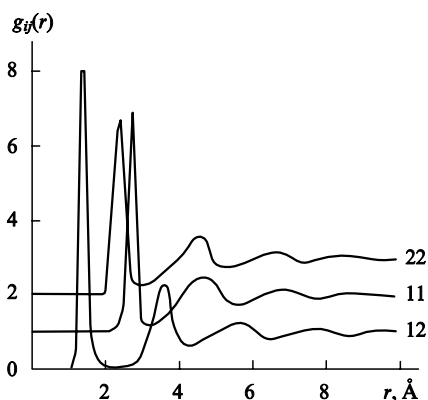
| Параметр                                  | Расчет <sup>64,88</sup> |        | Эксперимент, <sup>49</sup><br>300 К |
|-------------------------------------------|-------------------------|--------|-------------------------------------|
|                                           | 0 К                     | 2000 К |                                     |
| $V$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup> | 38.43                   | 45.80  | 38.6                                |
| $P$ , ГПа                                 | ~0                      | ~0     | ~0                                  |
| $E_{\text{кул}}$ , кДж·моль <sup>-1</sup> | -21718                  | -21665 | —                                   |
| $E_{\text{об}}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>  | 4417                    | 4332   | —                                   |
| $r_1(ij)$ , пм для пар                    |                         |        |                                     |
| В—В                                       | 267                     | 267    | (270)                               |
| В—О                                       | 139                     | 138    | 138                                 |
| О—О                                       | 235                     | 239    | 237                                 |
| $\rho_1$                                  | 0.830                   | 0.787  | —                                   |
| $s$                                       | 2.21                    | 3.16   | —                                   |

плотности стекла, но мало влияет на степень упорядоченности структуры.

В работах<sup>64,88</sup> также построены модели жидкого и аморфного  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Они содержали по 500 ионов в основном кубе. Применялись потенциалы (1) с учетом кулоновского взаимодействия по Эвальду—Ансену<sup>39</sup>. Параметры потенциалов были следующими:  $Z_1 = +3$ ,  $Z_2 = -2$ ,  $B_{11} = 0$ ,  $B_{12} = 800$  эВ,  $B_{22} = 1500$  эВ,  $R_{ij} = 29$  пм. В табл. 2 представлены рассчитанные для температур 0 и 2000 К и экспериментально найденные характеристики  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Парциальные парные корреляционные функции для модели жидкого  $\text{B}_2\text{O}_3$  при 1473 К представлены на рис. 2. Расстояния  $r_1(ij)$  в моделях очень хорошо согласуются с экспериментальными данными. Как и в работе<sup>18</sup>, к.ч. в модели аморфного оксида равны  $z(\text{B—O}) = 3$  и  $z(\text{O—B}) = 2$  (при радиусе сферы ближайших соседей 200 пм). Распределения азимутальных углов  $\text{O—B—O}$  и  $\text{B—O—B}$  имеют вид гауссовых пиков (соответственно  $116.6^\circ \pm 10.3^\circ$  и  $154.2^\circ \pm 12.2^\circ$ ) и также похожи на найденные в работе<sup>18</sup>. Структурные характеристики жидкого оксида при 2000 К мало отличаются от рассчитанных при 0 К (см.<sup>64</sup>). Топологические характеристики моделей указывают на рыхлость структуры как жидкого, так и аморфного оксида бора. Его структура более рыхлая, чем структура кремнезема. Основным элементом структуры является почти плоская группа  $\text{BO}_3$ . Сочленение групп происходит общими вершинами. В модели жидкого  $\text{B}_2\text{O}_3$  обнаружено 4 четырехчленных кольца, пять шестичленных и семь восьмичленных колец.

Мольный объем для модели аморфного  $\text{B}_2\text{O}_3$  близок к его фактическому значению. Однако расчетная энергия атомизации для модели равна  $1383.1$  кДж·моль<sup>-1</sup>, а для



**Рис. 2.** Парциальные парные корреляционные функции для модели жидкого  $\text{B}_2\text{O}_3$  при 1473 К. Кривые смещены по оси ординат, цифрами обозначены пары ионов (1 — В, 2 — О).

кристалла в эксперименте найдено<sup>89</sup> значение  $2737.1$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Разница между этими значениями составляет 7.8% от полной энергии и не может быть приписана энергии аморфизации кристалла. Возможно, она указывает на более заметную роль ковалентной связи в оксиде бора. Полученное в работе<sup>87</sup> значение энергии при 300 К ( $-14875$  кДж·моль<sup>-1</sup>) гораздо выше найденных в исследованиях<sup>64,88</sup>.

Новые межчастичные потенциалы для оксида бора, параметры которых были подобраны методом линейного программирования, предложены в работе<sup>90</sup>. Для наилучшего описания свойств различных кристаллических фаз включены члены, зависящие от к.ч. Этот метод позволил предсказать новые устойчивые полиморфные формы кристаллического  $\text{B}_2\text{O}_3$  с высоким содержанием боросольных колец (до 100%). Данные потенциалы применены в статье<sup>91</sup> для построения модели стекла  $\text{B}_2\text{O}_3$  с повышенной концентрацией таких колец. При построении МД-моделей  $\text{B}_2\text{O}_3$  (424 частицы) авторы работы<sup>92</sup> использовали семь различных межчастичных потенциалов, в том числе и трехчастичных. Структуры построенных моделей оказались похожи друг на друга и близки к фактической, однако динамические свойства системы (колебательные моды) удавалось правильно воспроизвести только при учете трехчастичных вкладов.

В работе<sup>93</sup> методом МД исследован процесс стеклования оксида бора и некоторых боратов при охлаждении из жидкого состояния. Свойства фазы описывали критерием Пригожина—Дефея ( $\gamma$ ), связывающим свойства при температуре стеклования с параметрами порядка.<sup>94</sup> Для исследованных систем  $\gamma > 1$ . Было показано, что образование групп  $\text{B}_2\text{O}_6$  приводит к уменьшению  $\gamma$ , а групп с концевыми ионами кислорода (имеющими только одного соседа — атом бора) увеличивает  $\gamma$ .

### 3. Модели некристаллического $\text{Al}_2\text{O}_3$

Структуру жидкого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  экспериментально не исследовали из-за высокой температуры плавления. В больших объемах глинозем не стеклется. Аморфный оксид получается лишь в виде тонких пленок (например, при анодном окислении алюминия). Данные разных авторов по структуре  $\text{Al}_2\text{O}_3$  согласуются лишь частично. В работе<sup>95</sup> проведено электронографическое изучение пленки, полученной анодным окислением в борнокислом электролите. Координаты пиков суммарных ПКФ (СПКФ) оказались равными 175, 275 и 320 пм. Первая отвечает парам  $\text{Al—O}$ , вторая —  $\text{O—O}$  и третья —  $\text{Al—Al}$ . В работе<sup>96</sup> были исследованы такие же пленки толщиной 5 нм при максимальном векторе рассеяния  $K = 185$  нм<sup>-1</sup>. Координаты пиков суммарной парной корреляционной функции оказались равными 182, 310 и 420 пм. Средние к.ч.  $z(\text{Al—O}) = 6$  и  $z(\text{O—Al}) = 4$ . Таким образом, практически все атомы алюминия находились в октаэдрическом окружении.

В работе<sup>97</sup> пленки оксида имели толщину 150 нм (после отделения). Здесь координаты пиков равнялись 180 и 320 пм,  $z(\text{Al—O}) = 5.5$ . Такое расположение частиц характерно для кристаллической модификации  $\gamma'\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Приближенная расшифровка дала следующие результаты:

| Пара         | Al—Al          | Al—O          | O—O            | Al—O (2)      |
|--------------|----------------|---------------|----------------|---------------|
| $r(ij)$ , пм | 315            | 180           | 261            | 345           |
| К.ч.         | $10.3 \pm 0.2$ | $5.4 \pm 0.1$ | $12.0 \pm 0.1$ | $9.1 \pm 0.2$ |

Обозначение  $\text{Al—O}(2)$  относится ко второму пику пар  $\text{Al—O}$ . Эти данные близки к результатам исследования<sup>95</sup>.

Методом ЯМР ( $^{27}\text{Al}$ ) в переходной аморфной фазе  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  были обнаружены группировки  $\text{AlO}_4$ ,  $\text{AlO}_5$  и  $\text{AlO}_6$  (см.<sup>98</sup>).

Авторы статьи<sup>99</sup> построили модель аморфного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , используя структурные данные работы<sup>96</sup>. Модель содержала 150 частиц в сфере диаметром  $\sim 150$  пм. Вначале частицы были расположены квазислучайно с ограничениями на минимальное расстояние, к.ч., азимутальные углы и сорт соседей. Далее проводили релаксацию модели обратным методом Монте-Карло. В полученной структуре распределение углов  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$  имело максимумы при 60, 80–100 и 120–130°, распределение углов  $\text{O}-\text{Al}-\text{O}$  — максимумы при 80–100, 130–140 и 150–160°. С учетом малых размеров модели авторы сделали вывод о близости ее структуры к структуре  $\alpha$ -модификации  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Аналогичным методом была построена модель аморфного оксида, содержащая 120 частиц,<sup>100</sup> в которой обнаружена слоистость структуры и образование в слоях кластеров, состоящих из 5–6-членных пространственных колец.

Авторы статьи<sup>101</sup> методом МД построили модель жидкого оксида при 2560 К с зарядами ионов  $Z_1 = +2.55$  и  $Z_2 = -1.70$ . Расстояния  $\text{Al}-\text{O}$  и  $\text{O}-\text{O}$  оказались равными 185 и 273 пм, т.е. немного больше фактических, причем  $z(\text{Al}-\text{O}) = 5.2$ .

При моделировании (500 частиц) жидкого (переохлажденного) оксида при 2000 К и аморфного при 0 К методами МД и НСР использовали<sup>88</sup> потенциалы (1) с параметрами  $Z_1 = 3$ ,  $Z_2 = -2$ ,  $B_{11} = 0$ ,  $B_{22} = 1500$  эВ (как для моделей силикатов<sup>65</sup>). Параметр  $B_{12} = 1479.86$  был подобран из условия, что мольный объем корунда при давлении  $P = 0$  равен фактическому. Кулоновское взаимодействие учитывали по Эвальду-Ансену.<sup>39</sup> Расхождение между расчетной энергией для ионной модели и энергией реального кристалла составило всего 3.1%, так что трактовка корунда как ионного соединения вполне разумна. При моделировании аморфной фазы при 0 К шаг НСР составлял вначале 50 пм и постепенно уменьшался до 1–2 пм.<sup>88</sup> Для полной релаксации системы потребовалось  $\sim 250$  шагов. Построенная модель имела следующие параметры:

|                                            |        |
|--------------------------------------------|--------|
| $V$ , $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ | 31.2   |
| $P$ , ГПа                                  | 1.65   |
| $E$ , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  | –15289 |
| $r_1$ , пм для пар                         |        |
| Al–Al                                      | 312    |
| Al–O                                       | 175    |
| O–O                                        | 268    |

Разность энергий аморфного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и кристалла корунда, равная 274  $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , представляет собой теплоту кристаллизации аморфного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Теплота кристаллизации жидкого глинозема при 2300 К равна 109  $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  (см.<sup>89</sup>). Эти величины разумно согласуются между собой, учитывая разность температур. Мольный объем аморфного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ближе к мольному объему кристалла  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (тип шпинели, 27.83  $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ), чем к  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (25.57  $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ). Реальную плотность пленок аморфного оксида, насколько нам известно, не измеряли. При аморфизации объем  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  увеличивается на  $\sim 12\%$ .

Структурные характеристики моделей аморфного глинозема хорошо согласуются с экспериментальными данными.<sup>95</sup> Функции  $g_{ij}(r)$ , найденные в работах<sup>88,101</sup>, существенно различаются. Это связано с различием парных потенциалов. Средние к.ч. для моделей<sup>88</sup> составляют:  $z(\text{Al}-\text{O}) = 4.47$  и  $z(\text{O}-\text{Al}) = 2.98$ . Они в  $\sim 1.5$  раза больше нормальных валентностей атомов, так что о наличии непрерывной случайной сетки связей в аморфном глиноземе говорить не приходится. Значение  $z(\text{Al}-\text{O})$  немного ниже, чем в решетке  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $0.7 \cdot 6 + 0.3 \cdot 4 = 5.4$ ), что типично для плотных некристаллических структур.

Распределения к.ч. в аморфном оксиде довольно широки. При расчете их с радиусом сферы ближайших соседей 240 пм получились следующие результаты:

|                              |   |    |     |     |    |    |   |
|------------------------------|---|----|-----|-----|----|----|---|
| Число соседей                | 1 | 2  | 3   | 4   | 5  | 6  | 7 |
| Число ионов $\text{Al}^{3+}$ | — | —  | 8   | 102 | 78 | 12 | — |
| Число ионов $\text{O}^{2-}$  | — | 42 | 222 | 36  | —  | —  | — |

Преобладающее число ионов  $\text{Al}^{3+}$  имеет по 4–5 соседей  $\text{O}^{2-}$ , а большинство ионов кислорода имеют по 3 соседа  $\text{Al}^{3+}$ . Эти данные не подтверждают предположения о существовании такого элемента структуры, как тригональная пирамида  $\text{AlO}_3$ .

В работе<sup>66</sup> с теми же потенциалами, что и в работе<sup>88</sup>, методом МД построена модель жидкого (переохлажденного)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при 2000 К. Кулоновское взаимодействие учитывали по Эвальду-Ансену.<sup>39</sup> Модель содержала 500 ионов. Расчетный мольный объем жидкого оксида 34.3  $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$  при  $P = 0$  очень близок к фактическому значению (34.3 при 2300 К (см.<sup>102</sup>)). Расстояния  $\text{Al}-\text{Al}$ ,  $\text{Al}-\text{O}$  и  $\text{O}-\text{O}$  оказались равными соответственно 313, 174 и 286 пм, так что нагревание на 2000 К заметно повлияло только на пары  $\text{O}-\text{O}$ . Среднее к.ч. пар  $\text{Al}-\text{O}$  равно 4.50. Распределение к.ч. было по-прежнему очень широкое. При  $T = 0$  и при 2000 К в системе оказалось относительно мало ионов алюминия с октаэдрической координацией; преобладали значения  $z(\text{Al}-\text{O}) = 4$  и 5.

Расчитаны топологические характеристики структуры  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (см.<sup>66,88</sup>).

|          |       |       |
|----------|-------|-------|
| $T$ , К  | 0     | 2000  |
| $\rho_1$ | 1.051 | 1.056 |
| $s$      | 1.16  | 1.13  |

Следовательно, структура некристаллического глинозема находится на нижней границе области топологически плотных структур. Этим объясняется трудность получения стекла при обычном охлаждении жидкости. Значения  $\rho_1$  и  $s$  противоречат предположению о слоистой структуре оксида.

#### 4. Модели некристаллического $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Оксид  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в аморфном состоянии не получен, а в жидком — неустойчив и разлагается на  $\text{FeO}$  и кислород. Однако ионы  $\text{Fe}^{3+}$  присутствуют в сложных оксидах в концентрациях, зависящих от окислительного потенциала среды. Модели некристаллического оксида  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  были построены методами МД и НСР при температурах 0 и 2000 К.<sup>103–106</sup> Модели содержали по 500 ионов в основном кубе. Применяли парные потенциалы (1) с параметрами  $B_{11} = 0$ ,  $B_{22} = 1500$  эВ,  $R_{ij} = 29$  пм; значение  $B_{12} = 2114.2$  эВ рассчитано по фактической плотности кристалла с решеткой корунда. Методика построения моделей аналогична методике построения моделей  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

В табл. 3 представлены параметры моделей  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при 0 и 2000 К.

Расстояние  $\text{Fe}-\text{O}$ , равное 190 пм, можно сравнить с дифракционными данными для стекол  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4(\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2)$  (см.<sup>107</sup>) и  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  (см.<sup>108</sup>), в соот-

Таблица 3. Рассчитанные параметры моделей некристаллического  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .<sup>103</sup>

| Параметр                                   | 0 К    | 2000 К |
|--------------------------------------------|--------|--------|
| $V$ , $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ | 39.0   | 40.2   |
| $E$ , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  | –14418 | –14168 |
| $r_1$ , пм для пар                         |        |        |
| Fe–Fe                                      | 331    | 327    |
| Fe–O                                       | 191    | 190    |
| O–O                                        | 298    | 291    |
| $z(\text{Fe}-\text{O})$                    | 4.7    | 4.7    |
| $\rho_1$                                   | 1.07   | 1.05   |
| $s$                                        | 1.21   | 1.18   |

ветствии с которыми оно лежит в интервале 196–203 пм. Чтобы расстояние Fe—O возросло до  $\sim 198$  пм, в работах <sup>104–106</sup> параметр  $B_{12}$  был увеличен до 2453.0 эВ.

Из приведенных выше данных видно, что структуры  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  близки. В соответствии с результатами исследований <sup>103–106</sup>, из 200 ионов железа при 0 К 64 частицы имеют по 4 соседа, 105 ионов — по 5 и 31 ион — по 6 соседей  $\text{O}^{2-}$ . Сравнительно крупный ион  $\text{Fe}^{3+}$  не может создать вокруг себя жесткую группировку ионов кислорода, как это имеет место в  $\text{B}_2\text{O}_3$ , и сетка связей здесь не образуется. Немного завышенное значение параметра  $s$  объясняется наличием крупных пор. Судя по величине  $\rho_1$ , структура некристаллического оксида довольно плотная.

Гистерезисные эффекты в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  малы. После построения модели аморфного оксида при 0 К методом НСР, повышения температуры до 2000 К методом МД и обратном переходе к 0 К значение энергии стало ниже исходного всего на 0.05%.

## 5. Модели $\text{UO}_2$

Построены модели кристаллического и жидкого  $\text{UO}_2$  (см. <sup>109</sup>). Использовали модель жестких ионов с зарядами +4 и –2. Параметры потенциала (1) имели следующие значения:  $B_{11} = 0$ ,  $B_{12} = 869.98$  эВ,  $R_{12} = 42.7$  пм,  $B_{22} = 11272.6$  эВ и  $R_{22} = 13.63$  пм при  $r < 120$  пм, а при больших расстояниях потенциал  $u(r)$  был представлен в полиномиальной форме. Все потенциалы обрывались при 520 пм. Кроме того, в потенциал пар U—O было включено диполь-дипольное взаимодействие.

Модель кристалла  $\text{UO}_2$  (96 ионов в основном кубе) хорошо описывала экспериментальные данные по упругим постоянным и по диэлектрическим свойствам. Было показано, что в интервале 2500–3300 К, где система еще твердая, коэффициент самодиффузии ионов  $\text{O}^{2-}$  имеет порядок  $10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ , характерный для жидкостей, т.е. оксид является в этих условиях суперионным проводником. В жидком состоянии (при 3200–4200 К) коэффициент самодиффузии кислорода изменяется от  $7 \cdot 10^{-5}$  до  $1.4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  и в 3–4 раза больше, чем у ионов урана. Структура оксида в работе <sup>109</sup> не описана.

## 6. Модели некристаллического $\text{P}_2\text{O}_5$

Фосфатные шлаки являются важным металлургическим объектом. Большое внимание привлекают фосфатные стекла, применяемые, в частности, в оптоэлектронике. Оксид  $\text{P}_2\text{O}_5$  является хорошим стеклообразователем. Он обладает высокой вязкостью, и его добавки позволяют получать стекла самого разного состава. Обзоры свойств фосфатных стекол приведены в работах <sup>110–113</sup>. Характерной особенностью фосфатных стекол является гистерезис их свойств, т.е. зависимость от предыстории вещества.

Имеется довольно много экспериментальных данных о структуре фосфатных оксидов, полученных дифракционными методами. Кристаллический  $\text{P}_2\text{O}_5$  состоит либо из изолированных молекул  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , либо из бесконечных слоев тетраэдрических групп  $\text{PO}_4$  (см. <sup>112</sup>). При этом одна из связей пентавалентного фосфора с атомом кислорода двойная. В стекле  $\text{NaPO}_3$  определено расстояние  $r_1(\text{P—O})$ , оно равно 155 пм. <sup>114</sup> Согласно данным работы <sup>114</sup>, структура этого оксида состоит из длинных цепей тетраэдров  $\text{PO}_4$ , связанных с другими цепями через ионы натрия. В рентгеноструктурном исследовании оксидов  $[\text{M}(\text{PO}_3)_2]_n$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Ca}, \text{Mg}$ ) <sup>115</sup> получено расстояние  $r_1(\text{P—O})$ , равное 155 пм, которое почти не зависело от состава оксида. Оксид с магнием ведет себя аномально. Его плотность повышена по отношению к плотностям, подчиняющимся общей линейной зависимости от номера элемента М в периодической системе (2.45 вместо интерполированного значения  $2.25 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ ), а межионное расстояние М—О понижено (190 пм у Zn, 195 у

Cu, 220 у Mn, 250 у Ca и 190 у Mg). Первый пик СФ у фосфата магния расположен при  $K = 15.5 \text{ нм}^{-1}$  (вместо 17.0 у остальных) и также аномально высок. Авторы работы <sup>115</sup> полагают, что аномалии фосфата магния связаны с образованием в этом стекле фосфатных колец.

Структура стекол состава  $\text{M}(\text{PO}_3)_2$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) исследована методом рассеяния нейтронов. <sup>116</sup> Главные вклады в СПКФ дают пары O—O, P—O и M—O (с весами  $\sim 47, 28$  и  $\sim 15\%$ ). Разделение СПКФ на парциальные вклады проводится неоднозначно. Тем не менее для всех стекол получено  $z(\text{P—O}) \simeq 4$  (также и  $z(\text{Ca—O}) \simeq 4$ ). Наиболее надежны результаты для пар P—O и O—O.

| M                      | Zn  | Mg  | Ca  | Sr  | Ba  |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| $r_1(\text{P—O})$ , пм | 154 | 153 | 154 | 154 | 154 |
| $z(\text{P—O})$        | 3.9 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.2 |
| $r_1(\text{O—O})$ , пм | 251 | 250 | 248 | 252 | 252 |
| $z(\text{O—O})$        | 4.5 | 4.7 | 4.3 | 3.8 | 4.5 |

Тетраэдры  $\text{PO}_4$  соединены между собой двумя мостиковыми атомами кислорода предположительно в не прямые цепи. <sup>116</sup> Катионы находятся между цепями и окружены различным числом ионов кислорода. Один из атомов кислорода в тетраэдре соединен с фосфором двойной связью. В работе <sup>116</sup> указано, что точность расчетов недостаточна, чтобы различить связи фосфора с мостиковыми и немостиковыми частицами кислорода.

Применимость ионной модели к оксиду  $\text{P}_2\text{O}_5$  не очевидна. Электроотрицательности атомов кислорода и фосфора по Полингу соответственно равны 3.5 и 2.1 и при их разности 1.4 доля ионности связи P—O составляет всего 39%. Это заметно меньше, чем у кремнезема (51%).

Компьютерные модели некристаллического  $\text{P}_2\text{O}_5$  были построены методами МД и НСР. <sup>117</sup> Применялись парные потенциалы Борна–Майера (1) с зарядами ионов +5 и –2. Параметры взаимодействия  $B_{12}$  и  $B_{22}$  были определены с учетом экспериментальных данных для метафосфата  $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  (при  $B_{11} = 0$ ). Расстояние  $r_1(\text{P—O}) = 155$  пм подгонялось на модели стеклообразного метафосфата путем варьирования параметра  $B_{12}$ . Параметр же  $B_{22}$  варьировался так, чтобы получить для модели  $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  при 300 К объем, соответствующий реальному  $8.40 \text{ см}^3 \cdot (\text{г-ион})^{-1}$  (см. <sup>118</sup>). Модели стекол строили быстрым понижением температуры от 2000 до 0 К в методе НСР с длиной шага 2 пм; длина прогонов составляла обычно 500 итераций. При моделировании охлаждения в изобарных условиях ( $P \simeq 0$ ) немного менялись и расстояние  $r_1(\text{P—O})$  (на 1–3 пм), и объем системы (на 1–3%). Поэтому в параметры потенциалов вносились поправки, снова проводили МД-релаксацию при 2000 К, моделировали охлаждение до абсолютного нуля и т.д. до совпадения рассчитанных параметров с известными из экспериментальных данных величинами  $r_1(\text{Ca—O})$  и мольного объема стекла  $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ . В итоге были получены значения  $B_{12} = 1847.66$  эВ и  $B_{22} = 1009.98$  эВ. Последнее значение заметно меньше предложенного для силикатов (1500 эВ). <sup>65</sup>

Найденные для оксида  $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  величины  $B_{ij}$  были использованы при построении моделей  $\text{P}_2\text{O}_5$  при температурах 2000 и 0 К методами МД и НСР. Все модели релаксировали в течение 1000 шагов при 6000 К (длина шага 2.04 фс), а затем понижали температуру до 2000 К и проводили по два прогона длиной 1000 шагов каждый. Модели стекла при 0 К получали переходом от метода МД к методу НСР (с шагом смещения 2 пм) с использованием моделей жидких оксидов, после молекулярно-динамического прогона в течение 1000 шагов при 2000 К.

Для модели чистого  $\text{P}_2\text{O}_5$  при 2000 К мольный объем оказался равен 46.2, а при 0 К —  $45.6 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ , что значительно меньше мольного объема реального стекла

Таблица 4. Распределение к.ч. для модели  $P_2O_5$  при 2000 К.

| К.ч. | P—O | O—P | O—O |
|------|-----|-----|-----|
| 1    | —   | 2   | —   |
| 2    | —   | 352 | —   |
| 3    | —   | 1   | 1   |
| 4    | 19  | —   | —   |
| 5    | 105 | —   | 3   |
| 6    | 18  | —   | 96  |
| 7    | —   | —   | 165 |
| 8    | —   | —   | 65  |
| 9    | —   | —   | 23  |
| 10   | —   | —   | 2   |

( $55.0 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$  (см.<sup>118</sup>)). Отчасти это расхождение может быть связано с различием свойств реальных стекол, полученных разными способами (переход от метода МД к НСР означает исключительно высокую скорость охлаждения). Межионные расстояния для пар P—P, P—O и O—O при 2000 К оказались равными соответственно 313, 158 и 228 пм. Среднее к.ч. пар P—O составило 4.99. В табл. 4 приведены распределения к.ч. в модели  $P_2O_5$  при 2000 К.

Для 0 К были получены примерно такие же результаты. Распределения к.ч. для пар P—O имеют максимум при  $z(P—O) = 5$ . Около 74% ионов фосфора находятся в центре 5-вершинных бипирамид, но заметная часть ионов  $P^{5+}$  окружена четырьмя или шестью ионами  $O^{2-}$  (по  $\sim 13$ –14% ионов). Практически все ионы  $O^{2-}$  в модели  $P_2O_5$  имеют по два соседа P, соединяя между собой группы  $PO_n$ . Анализ связанных групп указывает на полную полимеризацию структур.

Распределение азимутальных углов O—P—O и P—O—P имеет вид:  $\theta(O—P—O) = 106.5 \pm 25.8^\circ$ ,  $\theta(P—O—P) = 157.4 \pm 11.8^\circ$ . Следовательно, бипирамиды  $PO_5$  соединены общими вершинами, причем углы P—O—P близки к углам Si—O—Si в кремнеземе.

Было проанализировано также наличие кольцевой составляющей структуры. Взвеном считали пару P—O с расстоянием между ионами не более 175 пм. В моделях  $P_2O_5$  при 2000 и 0 К обнаружены 6- и 8-звенные кольца, причем почти все частицы модели входили в эти кольца. Топологические параметры моделей  $P_2O_5$  при 2000 К составили:  $\rho_1 = 0.931$  и  $s = 1.51$ . Эти величины означают, что структура  $P_2O_5$  довольно рыхлая и близка в этом отношении к структуре кремнезема. Склонность к стеклованию по этим показателям также должна быть большой, что вполне согласуется с экспериментальными данными.

При моделировании  $P_2O_5$  при 0 К и реальном мольном объеме  $55.0 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$  методом НСР были получены межионные расстояния для пар P—P, P—O и O—O, соответственно равные 323, 161 и 239 пм. Давление при этом составило около  $-30 \text{ ГПа}$ , к.ч. пар P—O понизилось до 4.9, т.е. тетраэдрическая конфигурация была по-прежнему представлена слабо (19% ионов фосфора). Почти не изменились распределения азимутальных углов и топологические параметры модели.

О согласии структуры моделей  $P_2O_5$  с реальной структурой при 2000 К что-либо сказать трудно из-за отсутствия экспериментальных данных. Для аморфного же  $P_2O_5$  расхождения со свойствами реального стекла оказались существенными; особенно это касается к.ч. пар P—O. Модель ионной связи с использованием потенциалов (1) с зарядами ионов  $+5$  и  $-2$  не способна обеспечить преимущественно тетраэдрическую координацию частиц фосфора в чистом  $P_2O_5$ . Улучшить согласие с экспериментальными данными можно либо уменьшив заряды ионов, либо включив в потенциал трехчастичное взаимодействие, характерное для ковалентной связи. Как будет показано ниже, получить тетраэдрическую координацию иона фосфора в стекле

можно в рамках парного взаимодействия, выбрав пониженные эффективные заряды ионов.

## 7. Модели некристаллического $V_2O_5$

Оксид  $V_2O_5$  стеклется при обычном охлаждении жидкости. Закалкой между валками получены стекла состава  $V_2O_5 - (Li_2O, Ag_2O, BaO, SiO_2)$ .<sup>118</sup>

Структура жидкого  $V_2O_5$  исследована рентгенографическим методом при 953 и 1173 К.<sup>51</sup> Согласно этим данным координаты первых пиков ППКФ для пар V—V, V—O и O—O равны соответственно 345, 180 и 256 пм при 1000 К, а среднее к.ч. V—O составляет 5.2. Температура практически не влияла на структуру расплава. Авторы работы<sup>51</sup> считают, что структура расплава аналогична структуре кристалла, в котором имеются зигзагообразные цепи кислородных бипирамид с ионом ванадия в центре, связанные между собой через удаленные ионы кислорода в непрерывную сетку. Добавление к  $V_2O_5$  оксидов лития, калия, кальция и свинца приводит к уменьшению расстояния V—O (до 168 пм при 25 мол.% PbO). Однако в работе<sup>119</sup> методом рентгено- и нейтронографии жидкого  $V_2O_5$  определены расстояния V—V, V—O и O—O, равные соответственно 336, 170 и 276 пм, и к.ч. пар V—O, равное 3.6. Предложена модель структуры, в которой атомы ванадия находятся в центрах тетраэдров  $VO_4$  и каждые три из четырех вершин тетраэдра являются общими вершинами соседних тетраэдров.<sup>119</sup> В жидком состоянии крупные кластеры из тетраэдров должны распадаться на составляющие, причем часть ионов ванадия в центре тетраэдров может заменяться на атомы кислорода.

В стекле  $V_2O_5 \cdot 4.4TeO_2$  нейтронографическим методом найдены два расстояния V—O: 161 (к.ч. 1.0) и 199 пм (к.ч. 4.0).<sup>120</sup>

Структуру жидкого  $V_2O_5$  моделировали авторы исследований<sup>121–123</sup>. В статье<sup>121</sup> описана МД-модель оксида при 1050 К с эффективными зарядами ионов  $+3.95$  и  $-1.58$ . Модель содержала 560 частиц в основном кубе. Расстояние V—O составило 178 пм, а к.ч. для V—O равно 6.1; давление системы  $\sim 30 \text{ ГПа}$ . В работе<sup>122</sup> построили модель жидкого оксида с реальным мольным объемом  $78.4 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$  при 1000 К. Модель содержала 336 ионов в основном кубе, заряды ионов составляли  $+5$  и  $-2$ . Величину  $B_{12}$  (2970.0 эВ) определили по параметру решетки кристаллического оксида. При этом энергия ионного кристалла  $V_2O_5$  оказалась выше фактической ( $-38314 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) на  $\sim 13\%$ . Это расхождение, возможно, связано с заметной долей ковалентной связи в реальном оксиде. Кроме того, в модели не были учтены ван-дер-ваальсовы вклады в энергию.

Расстояние V—O в модели оказалось равным 180 пм, а к.ч. 4.94. Давление составило  $\sim 2 \text{ ГПа}$ . В работе<sup>122</sup> сделан вывод, что структура расплавов  $V_2O_5$  является рыхлой и представляет собой связанную сетку из кислородных бипирамид с ионами ванадия в центре, причем к.ч. пар V—O близко к 5. Было установлено, что распределение к.ч. довольно узкое, и свыше 92% ионов ванадия имеют по 5 соседей атомов кислорода. Распределение азимутальных углов O—V—O имеет высокий пик при  $90^\circ$  и небольшой пик при  $155^\circ$ . Такие углы встречаются в искаженной тригональной бипирамиде с атомом ванадия в центре. О пирамидальном строении говорят и распределения многогранников Вороного.

Серия моделей оксидов вида  $M_2O_5$  с потенциалами (1) при нулевом давлении построена в работе<sup>123</sup>. Число частиц в каждой модели равнялось 497. Для модели, соответствующей  $V_2O_5$  (при  $B_{12} = 2970 \text{ эВ}$ ), расчетная энергия при 2000 К составила  $-33160 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ; при 1000 К было получено<sup>122</sup> значение  $-33390 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  (разность между ними меньше 0.4%). Однако мольные объемы для этих моделей отличались на 23% ( $62.3$  и  $78.4 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$  соответственно). Проверка на одной и той же программе показала,

что каждая из этих моделей достаточно устойчива в процессе МД-релаксации на протяжении сотен шагов ( $\sim 1$  пс). Поэтому в данном случае обнаружены два различных по структуре, но достаточно устойчивых состояния оксида, отличающихся предисторией. Видимо, этот эффект аналогичен компактированию кремнезема (на 10–15% по объему), который ранее удалось воспроизвести методом МД.<sup>9</sup>

В работах<sup>122,123</sup> для  $V_2O_5$  получены расстояния  $V-V$ ,  $V-O$  и  $O-O$ , равные 350, 180 и 257–259 пм соответственно. Они близки к данным исследования<sup>51</sup>, но заметно отличаются от результатов статьи<sup>119</sup>. Значение к.ч. пар  $V-O$  меняется от 4 до 6, причем к.ч. 5 имеют  $\sim 70\%$  ионов ванадия; среднее к.ч. равно 4.9–5.0.<sup>123</sup> Для моделей жидкого  $V_2O_5$  получаются значения топологических параметров  $\rho_1 = 0.885$  и  $s = 2.71$ .<sup>122</sup> Следовательно, структура оксида довольно рыхлая.

При имеющихся расхождениях дифракционных данных трудно судить об адекватности построенных моделей пятиоксида ванадия. Вклад ковалентной составляющей во взаимодействие частиц в этом оксиде может быть существенным.

## 8. Модели некристаллического $WO_3$

Дифракционных данных о структуре некристаллических оксидов вольфрама опубликовано немного. Для аморфных пленок  $WO_3$  электронографическим методом найдены расстояния  $W-W$  и  $W-O$ , равные 378 и 188 пм, и соответствующие к.ч.  $5.7 \pm 0.4$  и  $5.8 \pm 0.2$ .<sup>124</sup> В работе<sup>125</sup> изучали структуру массивного стекла  $WO_3$  методом аномального рассеяния рентгеновых лучей. Для пар  $W-O$  найдены два расстояния: 182 ( $W=O$ ) и 220 пм ( $W-O$ ), среднее расстояние равно 196 пм (к.ч. 5.2). Показано, что пары  $O-O$  находятся на расстоянии 287 пм (к.ч. 7.0), а пары  $W-W$  — на расстоянии 372 пм (к.ч. 4.2). Видно, что результаты работ<sup>124,125</sup> несколько различаются. При исследовании стекол  $2Na_2O \cdot WO_3$  и  $Na_2O \cdot 2WO_3$  установлено, что расстояние  $W-O$  в них близко к 180 пм, а к.ч. равны 4.7 и 5.2 соответственно.<sup>126</sup>

При построении моделей жидкого и аморфного оксида  $WO_3$ , состоящих из 500 ионов применены потенциалы (1) с параметрами  $B_{11} = 0$ ,  $B_{22} = 1500$  эВ и  $R_{ij} = 29$  пм.<sup>127,128</sup> Параметр  $B_{12}$  был определен из условия, что расстояние  $W-O$  равно 180 пм; при этом  $B_{12} = 3400$  эВ. Вначале была построена модель при 0 К и нулевом давлении методом НСР, затем температуру повысили до 2000 К методом МД. После релаксации температуру снова понижали до нуля методом НСР, чтобы проверить наличие гистерезисных эффектов. Мольный объем аморфного оксида при 0 К оказался равным 28.7, а жидкого при 2000 К — 28.9  $см^3 \cdot моль^{-1}$ . Мольный объем кристалла при 300 К составляет 31.3–32.2  $см^3 \cdot моль^{-1}$  (см.<sup>129</sup>) и превышает мольный объем аморфного оксида на 9–12%. Причина этого заключается в довольно рыхлой структуре кристалла.

Для  $WO_3$  можно оценить адекватность приближения чисто ионной связи. В работе<sup>130</sup> проведен расчет энергии атомизации  $WO_3$  с помощью цикла Борна–Габера. Найденная этим способом сумма первых шести потенциалов ионизации атома вольфрама составила 193.33 эВ. Фактическая сумма равна 193.7 эВ. Следовательно, приближение ионной связи вполне обосновано, а большая энергия ионизации атомов вольфрама компенсируется кулоновской энергией взаимодействия ионов.

Средний коэффициент теплового расширения для моделей  $WO_3$  в интервале 0–2000 К очень мал ( $3.1 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ). Это объясняется небольшим значением отношения тепловой энергии при 2000 К к полной энергии (0.0044). Этим же объясняется и низкий коэффициент теплового расширения  $SiO_2$  (отношение  $E_{кин}/E$  равно 0.006). При нагревании структура  $WO_3$  существенно не меняется и средняя теплоемкость оказывается близкой к своему классическому пределу  $3R = 24.9$  Дж  $\cdot (г-ион \cdot K)^{-1}$ .

В работе<sup>127</sup> получены межионные расстояния  $W-W$ ,  $W-O$  и  $O-O$ , соответственно равные 352, 179 и 238 пм при 2000 К и 351, 179 и 236 пм при 0 К. Они очень слабо зависят от температуры. Значение расстояния  $W-O$  хорошо согласуется с дифракционными данными. Первый пик ППКФ пар  $W-O$  изолирован. Среднее к.ч. пар  $W-O$  равно 5.98. Распределения к.ч. пар  $W-O$  и  $O-W$  при 2000 и 0 К совпали и оказались довольно узкими.<sup>127,128</sup>

| К.ч.          | 1 | 2   | 3 | 4 | 5  | 6   | 7 |
|---------------|---|-----|---|---|----|-----|---|
| Число ионов W | — | —   | — | — | 11 | 107 | 7 |
| Число ионов O | 4 | 371 | — | — | —  | —   | — |

Из этих результатов следует, что  $\sim 86\%$  ионов вольфрама имеют по 6 соседей атомов кислорода и находятся в октаэдрической координации. Остальные ионы вольфрама имеют по 5 или 7 соседей. Тетраэдрическая координация в моделях не встречается. Это не согласуется с приближенными расфигуровками структуры, опубликованными в работе<sup>126</sup>.

Отметим, что в оксиде  $WO_3$  доля ионов  $W^{6+}$  с к.ч. 6 немного меньше, чем ионов  $Si^{4+}$  с к.ч. 4 в кремнеземе ( $\sim 92\%$ ). Следовательно, ион  $W^{6+}$  менее жестко формирует свою первую координационную сферу. Причина заключается в большем размере иона вольфрама и в сильном отталкивании шести окружающих его ионов  $O^{2-}$ .

Топологические характеристики моделей  $WO_3$  таковы:<sup>127,128</sup>

| T, K     | 0     | 2000  |
|----------|-------|-------|
| $\rho_1$ | 0.979 | 0.972 |
| s        | 1.55  | 1.42  |

Структура оксида рыхлая, однако значения  $\rho_1$  не очень низки. Чистый  $WO_3$  не стеклется,<sup>118</sup> но при достаточно быстром охлаждении (расплющивании между валками) можно получить стеклообразный оксид.<sup>131</sup> Следовательно, значения  $\rho_1 = 0.97-0.98$  лежат на самой границе стеклования оксидов  $MO_3$ .

## 9. Модели некристаллического $Na_2O$

Чистый оксид натрия не стеклется при охлаждении жидкости. Обзор дифракционных данных для силикатов натрия приведен в работе<sup>132</sup>. В соответствии с этими результатами межионные расстояния  $Na-O$  при 300–1373 К равны 233–240 пм, а к.ч. пар  $Na-O$  лежат в интервале 4–6. Мольный объем жидкого оксида при 1673 К равен  $33.0 \pm 4.6$   $см^3 \cdot моль^{-1}$  (см.<sup>133</sup>).

Модели жидкого и аморфного  $Na_2O$  были построены авторами работ<sup>103,127,134,135</sup> с парными потенциалами (1). Для пар  $O-O$  взяли  $B_{22} = 1500$  эВ, как для силикатов. Для пар  $Na-Na$  расчет дает  $B_{11} = 842.2$  эВ.<sup>10,12</sup> Коэффициент  $B_{12}$  можно рассчитать по мольному объему кристалла оксида. При учете только двух первых вкладов в (1) получается  $B_{12} = 1601.9$  эВ (при  $R_{ij} = 29$  пм).<sup>103,134</sup> Если же выбрать  $B_{11} = 0$ , то  $B_{12} = 1814.5$  эВ. Поскольку взаимодействие пар  $Na-Na$  дает малый вклад в энергию, то было принято  $B_{11} = 0$ .<sup>127</sup>

Модели строили методом МД с учетом кулоновского взаимодействия по Эвальду–Ансену.<sup>39</sup> Мольный объем некристаллического оксида при 0 К оказался равным 27.6–28.6, а при 2000 К — 33.0–36.0  $см^3 \cdot моль^{-1}$ . Интерполяция на 1673 К дает  $\sim 34.6$   $см^3 \cdot моль^{-1}$ , что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Расстояние  $Na-O$  равно 222 пм при 0 К (см.<sup>134</sup>) и 228 пм при 2000 К.<sup>64</sup> (В работе<sup>127</sup> найдено 222 пм при 2000 К.) Расхождение с величинами  $r_1(Na-O)$  в силикатах (233–240) вполне разумное, так как это расстояние в системе  $Na_2O-SiO_2$  возрастает при добавлении кремнезема.<sup>134</sup> Среднее к.ч. пар  $Na-O$  равно 2.9, что меньше значения к.ч. в кристалле антифлюорита (4.0).

Оно близко к нижнему пределу разброса дифракционных данных для силикатов натрия. Распределение к.ч. показывает, что лишь примерно половина ионов  $\text{Na}^+$  имеет ровно четыре соседей.

|                         |    |    |    |
|-------------------------|----|----|----|
| $z(\text{Na}-\text{O})$ | 3  | 4  | 5  |
| Число ионов натрия      | 48 | 88 | 30 |

На СПКФ оксида отчетливо видны лишь первые пики от пар  $\text{Na}-\text{O}$  и  $\text{Na}-\text{Na}$ , так что расшифровка структуры по дифракционным данным была бы сильно затруднена.<sup>135</sup>

Топологические характеристики модели  $\text{Na}_2\text{O}$  при 0 и 2000 К ( $\rho_1 = 1.062$  и  $1.018$ ,  $s = 1.06$  и  $1.01$ ) показывают, что оксид обладает довольно плотной структурой и в аморфном и в жидком состоянии. То обстоятельство, что структура аморфного оксида плотная, объясняет малую склонность  $\text{Na}_2\text{O}$  к стеклованию.

## V. Моделирование рядов некристаллических оксидов

### 1. Модели некристаллических оксидов ряда $\text{M}_2\text{O}$

Если описывать оксиды с определенной стехиометрической формулой потенциалами (1) и изменять только параметр  $B_{12}$ , можно построить серию моделей, различающихся меж-ионными расстояниями  $r_1(\text{M}-\text{O})$ , что эквивалентно изменению радиуса иона М. Если реальные оксиды хорошо описываются потенциалами (1) с постоянными  $R_{ij}$ ,  $B_{11}$  и  $B_{22}$ , то свойства любого из них можно рассчитать, используя интерполяцию данных, полученных для других членов ряда. При этом производительность компьютерного метода сильно возрастает.

Эта идея была предложена в работах<sup>136–139</sup>, посвященных оксидам ряда  $2\text{MO} \cdot \text{SiO}_2$ , а затем применена к другим оксидам. В статье<sup>135</sup> рассмотрены две серии моделей  $\text{M}_2\text{O}$  при 0 и 2000 К с парными потенциалами (1) и значениями  $B_{12}$  от 545.3 до 9999.0 эВ,  $B_{11} = 0$ ,  $B_{22} = 1500$  эВ и  $R_{ij} = 29$  пм. Модели содержали по 249 ионов. Оценка по величине мольного объема кристалла типа антифлюорита при давлении  $p = 0$  дает  $B_{12} = 626.67$  эВ для  $\text{Li}_2\text{O}$ , 3844.1 для  $\text{K}_2\text{O}$  и 5320 для  $\text{Rb}_2\text{O}$  (решетка  $\text{Cs}_2\text{O}$  более сложная). Кулоновское взаимодействие учитывали по Эвальду–Ансену.<sup>39</sup> Длину ребра основного куба подбирали так, чтобы давление было близким к нулю. Вследствие флуктуаций давления мольный объем для моделей определялся с ошибкой 0.2–0.3% при 0 К и 2–4% при 2000 К.

На рис. 3 представлены зависимости параметров моделей  $\text{M}_2\text{O}$  при 2000 К от  $B_{12}$ . Адекватность использованных потенциалов можно проверить, сопоставляя мольные объемы моделей с экспериментальными данными. Для  $\text{Li}_2\text{O}$  при  $B_{12} = 626.67$  эВ интерполяция по рис. 3 дает значения мольного объема 7.9 при 2000 К и  $7.75 \text{ см}^3 \cdot (\text{г-ион})^{-1}$  при 1673 К.<sup>135</sup> Фактическое значение  $6.47 \pm 0.83 \text{ см}^3 \cdot (\text{г-ион})^{-1}$  при 1673 К (см.<sup>133</sup>) ниже расчетного на 16%. Для модели  $\text{Na}_2\text{O}$  при 2000 К получается мольный объем  $12.0 \text{ см}^3 \cdot (\text{г-ион})^{-1}$  при  $B_{12} = 1601.94$  эВ. Фактический объем равен  $11.0 \pm 1.5$  при 1673 К (см.<sup>133</sup>) и мало отличается от расчетного. Для модели  $\text{K}_2\text{O}$  при 2000 К мольный объем равен  $15.5 \text{ см}^3 \cdot (\text{г-ион})^{-1}$ , а экспериментальное значение  $17.2 \pm 2.2$  при 1673 К,<sup>133</sup> т.е. согласие имеется и здесь. Как видно из рис. 3, расстояние  $r_1(\text{M}-\text{O})$  почти линейно зависит от  $\ln B_{12}$ . Расстояния  $r_1(\text{M}-\text{M})$  и  $r_1(\text{O}-\text{O})$  также монотонно зависят от  $B_{12}$ .

Расчет СПКФ для жидких оксидов при 2000 К для рентгеновского излучения показал, что в случае  $\text{Li}_2\text{O}$  пары  $\text{M}-\text{M}$  не дают заметного вклада из-за малой амплитуды рассеяния на атоме лития. При переходе к оксидам натрия и калия вклад от пар  $\text{M}-\text{M}$  возрастает. Самый высокий пик СПКФ обусловлен парами  $\text{M}-\text{O}$ . Однако из-за взаимного гашения осцилляций ППКФ соответствующие СПКФ близки к единице уже на расстояниях свыше 0.5 нм.

Средние к.ч. пар  $\text{M}-\text{O}$  также возрастают с увеличением  $B_{12}$ , т.е. с ростом размеров иона  $\text{M}^+$ . В кристаллах  $z(\text{M}-\text{O}) = 4$ , и при плавлении или аморфизации к.ч. пар  $\text{M}-\text{O}$  уменьшается. Для всего ряда  $\text{M}_2\text{O}$  характерно  $2.6 < z(\text{M}-\text{O}) < 3.6$ . Распределения  $z(\text{M}-\text{O})$  уширяются с ростом  $B_{12}$ .

|                        |    |    |    |    |   |
|------------------------|----|----|----|----|---|
| $z(\text{M}-\text{O})$ | 2  | 3  | 4  | 5  | 6 |
| Число ионов при        |    |    |    |    |   |
| $B_{12} = 545.3$       | 81 | 85 | —  | —  | — |
| 1601.9                 | 48 | 88 | 30 | —  | — |
| 3844.1                 | 6  | 63 | 85 | 11 | 1 |
| 9999.0                 | 8  | 71 | 76 | 10 | 1 |

При широких распределениях к.ч. невозможно выделить какие-либо устойчивые элементы структуры и система должна напоминать более или менее плотную упаковку шаров различного диаметра. На это указывает и большая ширина распределений азимутальных углов  $\text{O}-\text{M}-\text{O}$  и  $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ .

Температура слабо влияет на структуру оксидов. Координаты  $r_1(\text{M}-\text{O})$  изменяются незначительно, но для пар  $\text{M}-\text{M}$  и  $\text{O}-\text{O}$  заметно возрастают при нагреве вследствие теплового расширения. Отношение мольных объемов

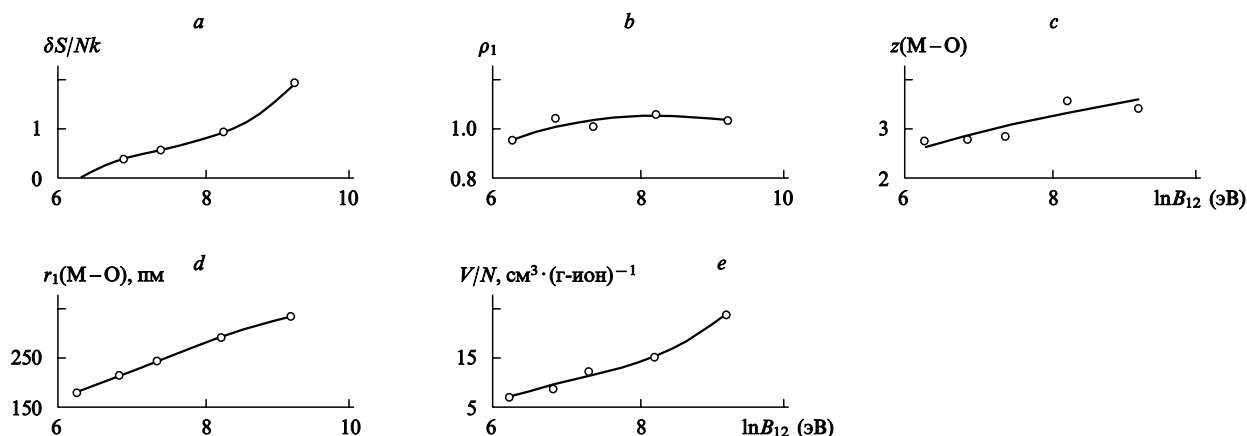


Рис. 3. Свойства моделей некристаллических оксидов  $\text{M}_2\text{O}$  при 2000 К.

$V_{2000\text{ К}}/V_0\text{ К}$  при  $B_{12} = 545.3$  эВ равно 1.08 (модель  $\text{Li}_2\text{O}$ ), 1.16 (модель  $\text{Na}_2\text{O}$ ) и 1.12 (модель  $\text{K}_2\text{O}$ ). Заметная роль температуры связана с тем, что  $E_{\text{кин}}$  при 2000 К не очень мала по сравнению с  $E$  (от 2.6 для  $\text{Na}_2\text{O}$  до 4.1% для  $\text{K}_2\text{O}$ ).

Топологический коэффициент  $\rho_1$  с ростом  $B_{12}$  увеличивается от 0.95 до 1.06 (см. рис. 3); коэффициент  $s$  при этом уменьшается от 1.17 до 1.00. Таким образом, структура оксидов с  $B_{12} > 1600$  эВ (в том числе  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}$ ) близка к плотной. Это объясняет трудность получения данных веществ в стеклообразном состоянии.

Если принять, что расстояние  $\text{М—О}$  в некристаллических оксидах  $\text{M}_2\text{O}$  равно сумме ионных радиусов и взять для ионов  $\text{M}^+$  обычные значения радиусов (68 для  $\text{Li}^+$ , 98 для  $\text{Na}^+$ , 133 для  $\text{K}^+$ , 149 пм для  $\text{Rb}^+$ ), то для иона  $\text{O}^{2-}$  получается радиус  $118 \pm 7.7$  пм, соответствующий оценкам кристаллического радиуса иона по фторидной шкале (121–128 пм).<sup>140</sup> Можно принять округленное значение радиуса 120 пм.

В работе<sup>135</sup> проведен анализ термодинамических свойств моделей оксидов. Сопоставление экспериментальных значений полной энергии кристаллов  $\text{M}_2\text{O}$  и результатов моделирования при  $B_{11} = 0$  и  $B_{22} = 1500$  эВ (с учетом только кулоновского взаимодействия и отталкивания ионных оболочек) показывает, что разница составляет 12% для  $\text{Li}_2\text{O}$  и постепенно убывает до 4% у  $\text{Cs}_2\text{O}$ .

| Оксид                                             | $\text{Li}_2\text{O}$ | $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{Rb}_2\text{O}$ | $\text{Cs}_2\text{O}$ |
|---------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| – $E$ (расчет),<br>кДж·(г-ион) <sup>–1</sup>      | 1020.1                | 852.9                 | 770.5                | 740.2                 | 695.7                 |
| – $E$ (эксперимент),<br>кДж·(г-ион) <sup>–1</sup> | 910.8                 | 788.2                 | 738.0                | 692.4                 | 667.4                 |

Эти расхождения вызваны, видимо, тем, что параметр  $R_{\text{М—О}}$  для легких ионов отличается от принятого значения 29 пм. В принципе согласие между результатами моделирования и экспериментальными данными можно улучшить, подобрав величины  $R_{ij}$  отдельно для каждого оксида. Другой причиной указанных расхождений может быть вклад в потенциал ковалентного взаимодействия, доля которого убывает при «движении» сверху вниз по первой группе периодической системы, и которое не учитывается при моделировании.

Энергии аморфизации  $\Delta E_{\text{ам}}$  в моделях убывают от 40 для  $\text{Li}_2\text{O}$  до 14 кДж·(г-ион)<sup>–1</sup> для  $\text{Cs}_2\text{O}$  (см.<sup>135</sup>). Теплоты плавления (от 19.7 до 6.4 кДж·(г-ион)<sup>–1</sup>) в 1.6–3.4 раза меньше  $\Delta E_{\text{ам}}$  и также монотонно уменьшаются с увеличением  $B_{12}$ . Аналогично меняется и отношение объемов аморфной и кристаллической фаз. При 0 К модель кристалла  $\text{Li}_2\text{O}$  аморфизуется с увеличением объема на 34%, а модель  $\text{Cs}_2\text{O}$  — на 4%. Эти особенности аморфизации обусловлены изменениями структуры. Аморфизация  $\text{Cs}_2\text{O}$  сопровождается уменьшением среднего к.ч. пар  $\text{М—О}$  от 4 до 3.6. При переходе же к  $\text{Li}_2\text{O}$  к.ч. пар  $\text{М—О}$  убывает до 2.5.

Изменение энергии Гиббса при движении вдоль гомологического ряда можно рассчитать по уравнению<sup>138</sup>

$$\delta G_y = \int_{y_1}^{y_2} \langle U_{12} \rangle dy, \quad (11)$$

где  $y = \ln(B_{12})$ ,  $y_1$  и  $y_2$  относятся к исходному и конечному состояниям,  $\langle U_{12} \rangle$  — среднее равновесное значение энергии отталкивания ионных оболочек пар  $\text{М—О}$ . Интегрирование в уравнении (11) ведется при постоянных давлении и температуре. Зная  $\langle U_{12} \rangle$  из молекулярно-динамических экспериментов, можно рассчитать  $\delta G_y$ . Далее, учитывая, что  $\delta G = \delta E + p\delta V - T\delta S$ , можно найти изменения энтропии  $\delta S$  для каждого члена ряда. Изменение  $\delta S/Nk$  показано на рис. 3: с ростом  $B_{12}$  конфигурационная энтропия оксида (при постоянной массе иона  $\text{М}^+$ ) монотонно возрастает, т.е.

происходит постепенное разупорядочение структуры, которое проявляется, в частности, в уширении распределений к.ч. Максимальное изменение энтропии в рассматриваемых условиях составляет  $\sim 2Nk$ .

Величина  $\delta S_y$  представляет собой только конфигурационную часть изменения энтропии. При переходе от оксида с массой иона  $m_i$  к оксиду с массой иона  $m_j$  к величине  $\delta S_y$  следует добавить вклад

$$\delta S_m = \left(\frac{3}{2}\right) Nk X_M \ln \left(\frac{m_j}{m_i}\right),$$

где  $X_M = 2/3$  — ионная доля  $\text{М}^+$ .

## 2. Модели некристаллических оксидов ряда МО

К некристаллическим оксидам ряда МО принадлежат важные компоненты металлургических шлаков и стекол  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ , а также, возможно,  $\text{BeO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{PbO}$  и т.д. Первая модель  $\text{CaO}$  с числом ионов 216 была построена методами МД и НСР с парными потенциалами (1) и параметрами  $B_{11} = 0$ ,  $B_{12} = 3283$  и  $B_{22} = 1500$  эВ,  $R_{ij} = 29$  пм.<sup>65</sup> Величина  $B_{22}$  была выбрана так, чтобы получить в моделях силикатов кальция и железа расстояние  $\text{О—О}$ , близкое к найденному дифракционным методом ( $\sim 323$  пм (см.<sup>141</sup>)). Для пар  $\text{Ca—О}$  параметр  $B_{12} = 3283$  эВ был рассчитан по значению плотности кристалла  $\text{CaO}$ . При этом электростатическая энергия оказалась равной  $-4037$  кДж·моль<sup>–1</sup>, а энергия отталкивания ионных оболочек составила 483 кДж·моль<sup>–1</sup>. Полная энергия (без учета нулевых колебаний) была равна  $-3554$  кДж·моль<sup>–1</sup>, ее отличие от экспериментального значения энергии кристалла ( $-3378$  кДж·моль<sup>–1</sup> (см.<sup>65</sup>)) составляет 5.2%, что вполне приемлемо. Модуль всестороннего сжатия модели равен 171 ГПа, а экспериментальное значение — 115 ГПа. Таким образом, потенциалы Борна–Майера не вполне точны, но могут быть использованы для построения моделей.

Исследование моделей некристаллических оксидов МО (с числом ионов 216) проведено авторами работ<sup>103,142</sup>. Кулоновское взаимодействие учитывали по Эвальду–Ансену.<sup>39</sup> Модели с  $B_{12} = 400$ –800 эВ описывают гипотетические оксиды с очень малыми ионами  $\text{M}^{2+}$ . Далее следуют модели  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$  и  $\text{BaO}$  (соответственно  $B_{12} = 1441.4$ , 1900.0, 3283.0, 4744.1, 8885.1 эВ). Для них  $B_{12}$  были найдены по экспериментально определенным параметрам решетки. Расчетные значения энергии кристаллов с потенциалами Борна–Майера оказались ниже соответствующих экспериментальных величин на 2.2–5.8%. Такое расхождение указывает на некоторую неточность потенциалов (1).

Вначале из исходного случайного состояния авторы работ<sup>103,142</sup> строили модели аморфной фазы при 0 К методом НСР. Затем температуру повышали до 2000 К методом МД и релаксировали в течение нескольких сотен шагов до достижения равновесия. Некоторые модели строили, используя предыдущие с другими значениями  $B_{12}$ . По разности энергий аморфной фазы и кристалла были рассчитаны энергии аморфизации. Они составили 45–65 кДж·(г-ион)<sup>–1</sup>. Оказалось, что отношение последних к теплоте плавления возрастает от 1.18 до 1.84 при переходе от  $\text{MgO}$  к  $\text{BaO}$ . Объем кристаллов заметно увеличивается при аморфизации: на 17 ( $\text{BaO}$ ) — 38% ( $\text{MgO}$ ).

На рис. 4 представлены зависимости  $V/N$ ,  $r_1(ij)$ , среднего к.ч.  $z(\text{М—О})$  и величин  $\rho_1$  и  $\delta S/Nk$  от  $B_{12}$ . С увеличением  $B_{12}$  расстояния  $\text{М—М}$  и  $\text{М—О}$  монотонно растут, а расстояние  $\text{О—О}$  меняется немонотонно. Объем оксидов проходит через минимум при  $B_{12} = 800$ –1900 эВ.

Причину появления минимума можно понять, рассмотрев изменение к.ч.  $\text{М—О}$ . Как видно из рис. 4, при  $B_{12} \leq 500$  эВ к.ч. равно 2 и система имеет цепочечную структуру. Азимутальные углы  $\text{О—М—О}$  и  $\text{М—О—М}$  при 2000 К

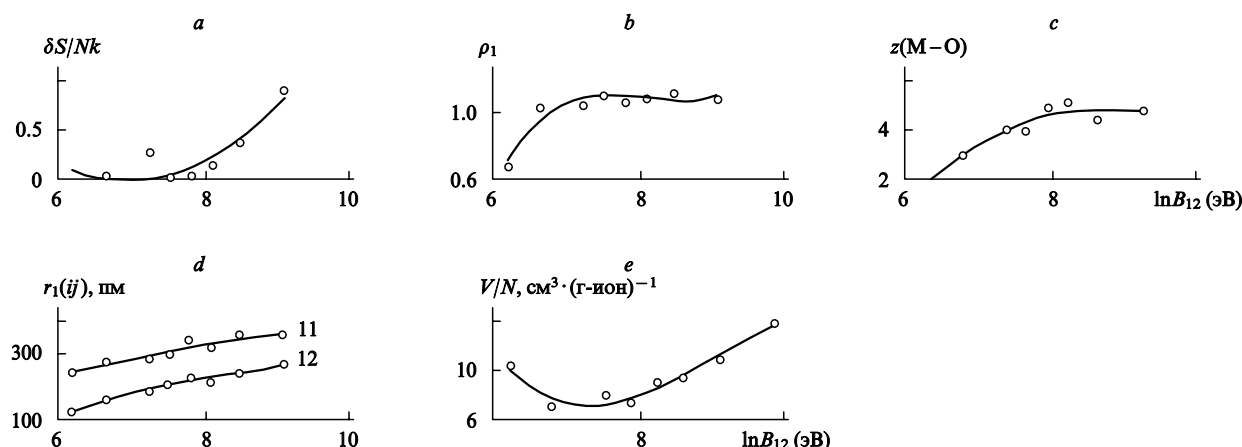


Рис. 4. Свойства моделей некристаллических оксидов МО при 2000 К. Цифрами обозначены пары ионов.

близки к  $160^\circ$  и отвечают зигзагообразному расположению ионов  $-M-O-M-O-$ . Анализ распределений к.ч. показывает, что при  $B_{12} \leq 500$  практически все ионы  $M^{2+}$  имеют по два соседа (иона  $O^{2-}$ ) и наоборот. Расстояние  $r_1(M-O)$  составляет 110–120 пм. В случае иона  $M^{2+}$  с минимальным радиусом (Be) расстояние в кристалле составляет 180 пм, а некристаллическому оксиду BeO отвечает расстояние 151 пм. Поэтому модели со значениями  $B_{12} \leq 500$  эВ являются гипотетическими.

Резкое уменьшение мольного объема оксидов при переходе к  $B_{12} = 800$  эВ связано с быстрым увеличением к.ч. пар  $M-O$  от 2 до 3. При к.ч. 3 в системе возникает слоистая тригональная структура. Азимутальные углы  $O-M-O$  и  $M-O-M$  составляют при этом  $108-112^\circ$ , т.е. ближайшие соседи ионов  $M$  (или  $O$ ) находятся в вершинах сильно сплюснутых трехгранных пирамид. Доля ионов с  $z(M-O) = 2$  или 4 невелика ( $< 30\%$ ), поэтому оксиды с  $B_{12} = 800$  эВ имеют довольно упорядоченную структуру.

Переход к  $B_{12} \geq 1900$  эВ приводит к резкому уширению распределения к.ч. пар  $M-O$ , а среднее к.ч. приближается к значению 6.0, характерному для решетки кристалла МО. В интервале  $B_{12} = 1441-1900$  эВ рост к.ч. почти не происходит ( $z(M-O) = 4.14-4.90$ ). Поэтому мало меняется и мольный объем оксида. Видимо, это связано с относительно высокой устойчивостью структуры с  $z = 4$ , для которой характерна тетраэдрическая координация ионов. Однако эта координация наблюдается лишь в среднем, так как распределения к.ч.  $M-O$  в моделях MgO и FeO довольно широки.

| $z(M-O)$      | 3  | 4  | 5  | 6  | 7 |
|---------------|----|----|----|----|---|
| Число ионов М |    |    |    |    |   |
| в модели MgO  | 12 | 74 | 22 | —  | — |
| в модели FeO  | 1  | 26 | 61 | 19 | 1 |

Температура влияет на структуру оксидов довольно слабо, так как даже при 2000 К тепловая энергия составляет всего 1.0–1.7% от полной энергии. Средняя теплоемкость для всех моделей ( $19.8-26.6$  Дж · (г-ион · К) $^{-1}$ ) близка к классическому значению  $3R = 24.9$  Дж · (г-ион · К) $^{-1}$ .

Топологический параметр  $\rho_1$  мал для моделей с  $B_{12} \leq 800$  эВ (см. рис. 4), т.е. соответствующие структуры весьма рыхлые. Параметр  $s$  равен 2.68 при  $B_{12} = 500$  эВ и даже 4.00 при  $B_{12} = 400$  эВ. Однако уже модель MgO имеет довольно плотную структуру ( $\rho_1 = 1.04$  при 2000 К и 1.05 при 0 К). У остальных моделей  $\rho_1 = 1.07-1.08$  и  $s = 1.00-1.07$ . Эти структуры топологически плотные, что и объясняет трудность получения реальных оксидов МО в стеклообразном состоянии.

Свойства моделей с  $B_{12} \leq 800$  эВ изменяются со значительным гистерезисом.<sup>142</sup> Модель, построенная при

$B_{12} = 500$  эВ из исходного случайного состояния методом НСР, имела мольный объем всего  $5.85$  см $^3$  · (г-ион) $^{-1}$  и энергию  $-2394.4$  кДж · (г-ион) $^{-1}$ . При ее отжиге (2000 К) объем увеличивался до  $11.2$  см $^3$  · (г-ион) $^{-1}$ . Для моделирования этого процесса понадобилось свыше 1000 шагов метода МД. После охлаждения до абсолютного нуля методом НСР и последующей релаксации объем стал равен  $11.4$  см $^3$  · (г-ион) $^{-1}$ . Энергия этого состояния ниже, чем исходного, на  $18.3$  кДж · (г-ион) $^{-1}$ . При больших  $B_{12}$  гистерезисные эффекты уже почти незаметны. Они характерны для рыхлых структур и родственны процессам, происходящим при компактировании кремнезема.

Аналогично ряду  $M_2O$ , рассчитаны<sup>142</sup> изменения энергий Гиббса и энтропий при движении вдоль ряда МО; для этого потребовалось провести интегрирование энергий отталкивания  $\langle U_{12} \rangle$  по уравнению (11). Показано, что в интервале  $500 \leq B_{12} \leq 2550$  эВ конфигурационная энтропия оксидов при 2000 К почти не меняется, а при  $B_{12} > 2550$  эВ начинает возрастать. Этот рост связан с увеличением ширины распределений к.ч. и азимутальных углов и ростом разупорядоченности при переходе от рыхлых к топологически плотным структурам.

### 3. Модели некристаллических оксидов ряда $M_2O_3$

В работе<sup>11</sup> построена серия моделей аморфных и жидких оксидов  $M_2O_3$  с парными потенциалами (1) и параметрами  $B_{12} = 580-5000$  эВ. Значение 800.0 эВ отвечает оксиду бора, 1479.86 —  $Al_2O_3$ , 2114.2 и 2453.0 —  $Fe_2O_3$ , а остальные модели соответствуют гипотетическим оксидам. Данные для трех указанных веществ уже обсуждались выше. Коллапс в этой серии наступает при  $B_{12}^{kp} = 550$  эВ и ниже значение 580 эВ лишь немного превосходит критическое.

Все модели содержали по 500 ионов в основном кубе. Длину ребра куба подбирали так, чтобы давление было близким к нулю. На рис. 5 представлены характеристики моделей ряда  $M_2O_3$  при 2000 К. Расстояния  $r_1(M-M)$  и  $r_1(M-O)$  почти линейно зависят от  $\ln B_{12}$ . Мольный объем оксидов проходит через глубокий минимум при  $B_{12} \approx 1480$  эВ. Среднее к.ч. у начальных членов ряда равно 3.00. Оно монотонно возрастает до  $\sim 5.9$  при  $B_{12} = 5000$  эВ. Как и в случае ряда МО, минимум мольного объема обусловлен быстрым ростом к.ч. и перестройкой структуры в интервале 1150–1480 эВ.

Распределения к.ч. пар  $M-O$  и  $O-M$  наиболее узки при  $B_{12} = 590$  и 800 эВ, а при больших  $B_{12}$  быстро уширяются. Наиболее упорядочен в конфигурационном отношении оксид бора. Значение  $z(M-O) = 4$  получается у оксида при  $B_{12} = 1195$  эВ. В таком оксиде значения  $z(O-M)$ , равные 2 и

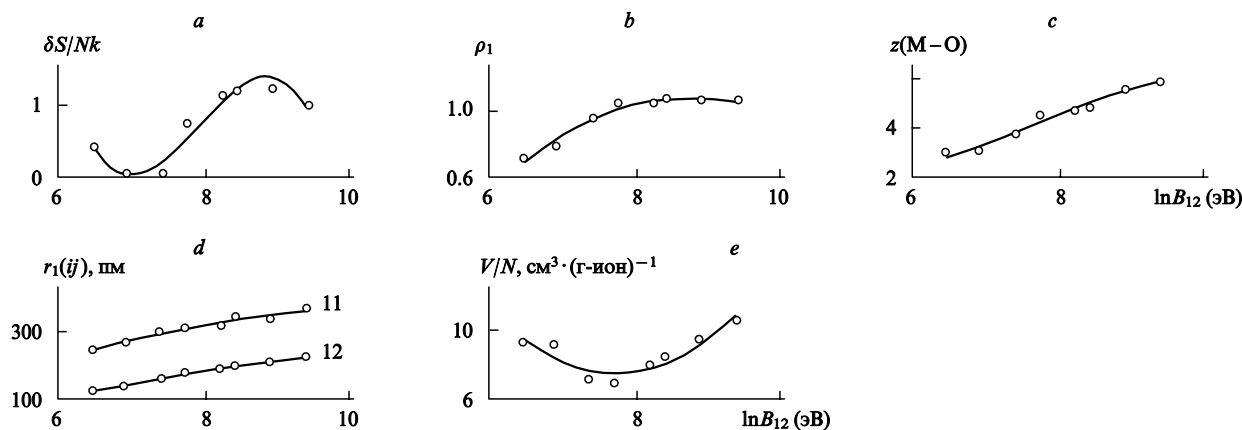


Рис. 5. Свойства моделей некристаллических оксидов  $M_2O_3$  при 2000 К. Цифрами обозначены пары ионов.

3, должны встречаться в отношении 1:2, что не позволяет обеспечить такое же хорошее упорядочение подсистемы ионов кислорода, как в оксиде бора, где  $z(O-M) = 2.00$ .

Данные по к.ч. подтверждаются видом распределений азимутальных углов. При 2000 К эти распределения таковы:

| $B_{12}$ , эВ | $\theta(O-M-O)$ , град | $\theta(M-O-M)$ , град |
|---------------|------------------------|------------------------|
| 580           | $121.7 \pm 14.9$       | $160.1 \pm 10.1$       |
| 800           | $119.3 \pm 10.2$       | $153.2 \pm 19.2$       |
| 1480          | $106.9 \pm 23.3$       | $121.1 \pm 18.6$       |
| 2453          | $105.4 \pm 26.9$       | $113.1 \pm 19.6$       |
| 5000          | $98.8 \pm 28.0$        | $108.4 \pm 23.5$       |

При больших  $B_{12}$  средний угол  $O-M-O$  приближается к  $90^\circ$ , что соответствует примерно октаэдрической упаковке ближайших соседей. При этом  $z(M-O) \simeq 6$ , а  $z(O-M) \simeq 4$ , т.е. окружение иона кислорода ионами металла примерно тетраэдрическое. Этому соответствует и средний угол  $M-O-M$  ( $109^\circ$ ), близкий к правильному тетраэдрическому.

Учитывая, что эффективный радиус иона  $O^{2-}$  в некристаллических оксидах равен  $\sim 120$  пм (см. выше), можно рассчитать радиусы ионов  $M^{3+}$  для каждого значения  $B_{12}$  по графику  $r_1(M-O)$  на рис. 5. Система с  $B_{12} = 3500$  эВ должна отвечать оксиду с радиусом иона 92 пм. Близкими радиусами обладают  $Y^{3+}$  (93 пм) и  $Ti^{3+}$  (95 пм). Система с  $B_{12} = 5000$  эВ отвечает радиусу иона 108 пм, что мало отличается от радиуса  $La^{3+}$  (115 пм). При дальнейшем увеличении  $B_{12}$  начинается область нереально больших ионов металла.

Топологические характеристики  $\rho_1$  и  $s$  ряда  $M_2O_3$  указывают на сильную рыхлость моделей с  $B_{12} = 580$  эВ (соответственно 0.695 и 3.50) и 800 эВ (0.787 и 2.34). Но уже модель  $Al_2O_3$  имеет почти плотную структуру ( $\rho_1 = 1.056$  и  $s = 1.16$ ). При дальнейшем движении по ряду структура оксидов остается топологически плотной.

Для ряда  $M_2O_3$  по уравнению (11) были рассчитаны изменения конфигурационной энергии Гиббса и энтропии. Изменение  $\delta S/Nk$  в зависимости от параметра  $B_{12}$  иллюстрирует рис. 5. При  $B_{12} > 2453$  эВ энтропия практически постоянна и  $\delta S_y = 9.6 \pm 0.9$  Дж  $\cdot$  (г-ион  $\cdot$  К) $^{-1}$ . Уменьшение  $B_{12}$  до 800 эВ и переход к более упорядоченной слоистой структуре оксида бора сопровождаются уменьшением конфигурационной энтропии. Переход к еще меньшему значению  $B_{12}$  приводит к небольшому росту энтропии, связанному с отмеченным выше ростом разупорядоченности из-за уширения распределений к.ч.

#### 4. Модели некристаллических оксидов ряда $MO_2$

К некристаллическим оксидам ряда  $MO_2$  относятся кремнезем, а также стеклообразующий оксид  $GeO_2$ . Способом расплющивания между валками можно получить стекло  $TeO_2$ .<sup>131</sup> Такие оксиды, как  $TiO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $ZrO_2$ , не стеклуются при обычном охлаждении жидкости.<sup>143</sup>

Дифракционными методами интенсивно исследовались стеклообразные  $SiO_2$  и  $GeO_2$ . Для  $GeO_2$  расстояния  $r_1(ij)$  найдены с помощью аномального рассеяния рентгеновских лучей:  $r_1(Ge-Ge) = 310-320$  пм,  $r_1(Ge-O) = 160$  пм,  $r_1(O-O) = 280$  пм.<sup>144</sup> В монографии<sup>143</sup> приведены следующие расстояния  $r_1$  для стеклообразного  $GeO_2$ : 315–345 пм для пар  $Ge-Ge$ , 170–174 для пар  $Ge-O$  и 283–285 для пар  $O-O$ . Среднее к.ч. для пар  $Ge-O$  лежит в пределах 3.9–4.0. Средний азимутальный угол  $Ge-O-Ge$  равен  $133^\circ$  (см.<sup>145</sup>). В стекле  $Na_2O \cdot 4GeO_2$  расстояние  $Ge-O$  равно 180 пм.<sup>146</sup> Для чистого  $TeO_2$  дифракционные данные найти не удалось. В стекле состава  $V_2O_5 \cdot 9TeO_2$  нейтронографическим методом найдены расстояния  $Te-O$  192 ( $z = 2.71$ ) и 216 пм ( $z = 0.85$ ).<sup>120</sup> В стекле  $SiO_2-TiO_2$  (< 10 мол.%  $TiO_2$ ) расстояние  $Ti-O$  оказалось равным 189–191 пм.<sup>146</sup>

При температурах 0 и 2000 К методами НСР и МД построены модели оксидов  $MO_2$ , содержащих по 498 ионов в основном кубе.<sup>53</sup> Использовались парные потенциалы (1) с параметрами:  $Z_1 = 4$ ,  $Z_2 = -2$ ,  $B_{11} = 0$ ,  $B_{22} = 1500$  эВ,  $R_{ij} = 29$  пм. Поскольку для этого ряда  $B_{12}^{kp} = 734$  эВ, то были выбраны величины  $B_{12} = 850-8000$  эВ, значение 1729.5 эВ предложено для кремнезема,<sup>9</sup> а 1848 эВ — для пар  $Si-O$  при моделировании силикатов.<sup>84</sup>

На рис. 6 представлены зависимости характеристик моделей ряда  $MO_2$  от  $B_{12}$ . Координата  $r_1(M-O)$  линейно зависит от  $\ln B_{12}$ . Расстояния  $M-M$  и  $O-O$  с ростом  $B_{12}$  также увеличиваются. При  $B_{12} = 850$  эВ получено  $z(M-O) = 3.70$ . Экстраполяцией графика на рис. 6,с на границе устойчивости моделей найдено  $z(M-O) = 3.5$ , т.е. к.ч. 3 и 4 должны встречаться одинаково часто.

Распределения к.ч. пар  $M-O$  в моделях имеют следующий вид:

| $z(M-O)$             | 3  | 4   | 5  | 6  | 7  | 8  | 9 | Среднее к.ч. |
|----------------------|----|-----|----|----|----|----|---|--------------|
| Число ионов $M^{4+}$ |    |     |    |    |    |    |   |              |
| при $B_{12} = 850.0$ | 50 | 116 | —  | —  | —  | —  | — | 3.70         |
| 1729.5               | 7  | 152 | 7  | —  | —  | —  | — | 4.00         |
| 3500.0               | —  | 12  | 58 | 80 | 15 | 1  | — | 5.61         |
| 8000.0               | —  | —   | 1  | 47 | 86 | 30 | 1 | 6.91         |

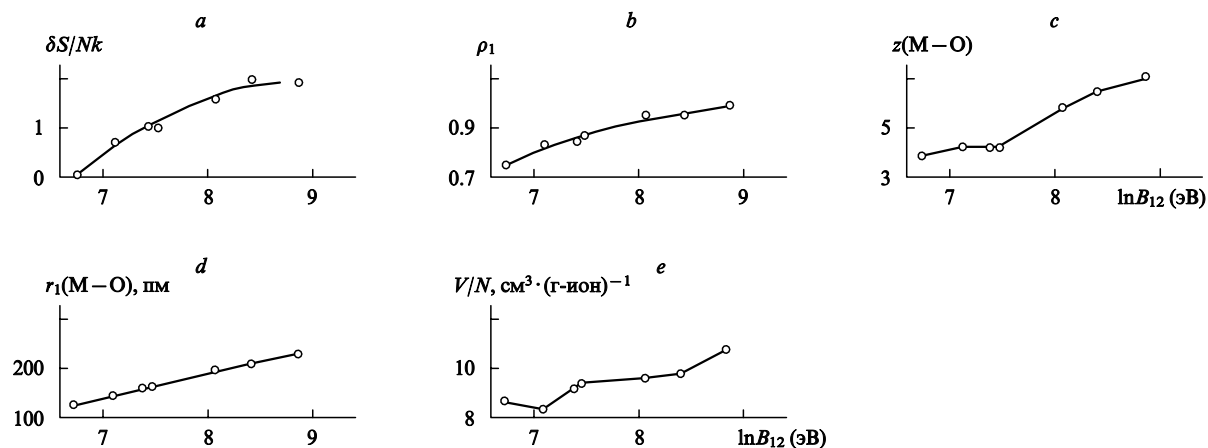


Рис. 6. Свойства моделей некристаллических оксидов  $\text{MO}_2$  при 2000 К.

С ростом  $B_{12}$  (т.е. с увеличением размеров иона М) распределения  $z(\text{M}-\text{O})$  смещаются к большим значениям к.ч. и уширяются. В интервале  $750 < B_{12} < 1000$  эВ в оксидах  $\text{MO}_2$  происходит перестройка структуры, при которой тригональные элементы структуры заменяются на тетраэдрические. Небольшой минимум мольного объема вблизи  $B_{12} = 1250$  эВ (см. рис. 6,е) связан именно с этой перестройкой. Аналогичный процесс наблюдается и у оксидов ряда МО в интервале  $B_{12}$  от 800 до 1440 эВ (см. выше).

Следующая перестройка структуры происходит в интервале  $2000 < B_{12} < 3000$  эВ. При этом  $z(\text{M}-\text{O})$  резко возрастает до 6 (см. рис. 6,с), а распределение  $z(\text{M}-\text{O})$  сильно уширяется, исчезают элементы тетраэдрической сетки, характерной для кремнезема. Дальнейший рост  $B_{12}$  не приводит к новым структурным перестройкам.

Эти результаты согласуются с результатами анализа распределений азимутальных углов. При  $B_{12} \leq 1848$  эВ средний угол  $\text{O}-\text{M}-\text{O}$  близок к тетраэдрическому, а угол  $\theta(\text{M}-\text{O}-\text{M}) \simeq 156-160^\circ$ . Аналогичные распределения получены для кремнезема (см. выше). С дальнейшим ростом  $B_{12}$  средние значения углов  $\text{O}-\text{M}-\text{O}$  и  $\text{M}-\text{O}-\text{M}$  уменьшаются, а ширина их распределений увеличивается в 2–3 раза. Значения топологических коэффициентов  $\rho_1$  (см. рис. 6,б) и  $s$  указывают на то, что структура оксидов  $\text{MO}_2$  при  $B_{12} < 3500$  эВ рыхлая, а при  $B_{12} \geq 5000$  близка к плотной.

В работе<sup>53</sup> проведено сопоставление моделей с реальными оксидами по величинам  $r_1(\text{M}-\text{O})$  и радиусам ионов  $\text{M}^{4+}$ . Оксиды с  $B_{12} < 1700$  эВ являются гипотетическими. Оксиду  $\text{GeO}_2$  отвечает значение  $B_{12} = 2080$ ,  $\text{TiO}_2$  — 2940 и  $\text{TeO}_2$  — 3410 эВ. Модель с  $B_{12} \simeq 3500$  отвечает реальному  $\text{ZrO}_2$ , а  $B_{12} \simeq 5000$  — оксиду  $\text{UO}_2$ . Оксиду  $\text{CeO}_2$  отвечает промежуточная (между 5000 и 8000) величина  $B_{12}$ , ближе к  $B_{12} = 5000$ .

Повышение температуры от 0 до 2000 К мало влияет на структуру моделей. Координаты пиков ППКФ почти не меняются, а их высоты немного убывают. Координационные числа пар  $\text{M}-\text{O}$  также очень слабо зависят от температуры. Это объясняется тем, что даже при 2000 К тепловая энергия оксидов очень мала по сравнению с полной энергией (0.5–0.7%). Коэффициент объемного расширения также очень мал, а при  $B_{12} = 8000$  почти равен нулю.

С помощью уравнения (11) рассчитаны изменения энергии Гиббса и энтропии при движении по ряду  $\text{MO}_2$ .<sup>53</sup> Как и у рядов  $\text{M}_2\text{O}$  и  $\text{MO}$ , величина  $\delta S/Nk$  монотонно возрастает (см. рис. 6,а).

Связь между топологической рыхлостью структуры оксидов и их склонностью к стеклованию обсуждалась выше. Поскольку  $\text{SiO}_2$  и  $\text{GeO}_2$  легко стеклуются при обычном охлаждении жидкости, а  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  не стек-

луются, то для границы стеклования можно выбрать значение  $B_{12} \simeq 2500$  эВ. Ему отвечают коэффициенты  $\rho_1 = 0.92$  и  $s \simeq 1.25$ . Для  $\text{TeO}_2$  оценка по графику (см. рис. 6,б) дает  $B_{12} \simeq 3410$  эВ и  $\rho_1 = 0.94$ , что лишь немного больше порогового значения (0.92). С этим согласуется тот факт, что чистый  $\text{TeO}_2$  не стеклуется при охлаждении на воздухе, но стеклуется при расплющивании между вальками.

## 5. Модели некристаллических оксидов ряда $\text{M}_2\text{O}_5$

К группе некристаллических оксидов ряда  $\text{M}_2\text{O}_5$  принадлежат такие соединения, как  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , а также  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и др. Из оксидов этого ряда стеклуются при обычном охлаждении только  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ , а оксиды ниобия и тантала не стеклуются даже при расплющивании.<sup>131</sup> Свойства моделей  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  описаны выше. Дифракционных данных по структуре расплавов и стекол, содержащих оксиды  $\text{M}_2\text{O}_5$ , мало. Рентгенографическим методом изучена структура стекла  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{O}$ ; для пар  $\text{Nb}-\text{O}$ ,  $\text{Nb}-\text{B}$ ,  $\text{O}-\text{O}$  и  $\text{Nb}-\text{Nb}$  получены расстояния, равные 190, 311, 317 и 385 пм соответственно.<sup>147</sup> Среднее к.ч. пары  $(\text{Nb}-\text{O})$  равно  $\sim 6.0$ . Структура оксида состоит из сетки, построенной из кольцевых структурных элементов, содержащих 6- и 4-членные группы  $\text{NbO}_6$ ,  $\text{VO}_3$  и  $\text{VO}_4$ .<sup>147</sup>

Таким образом, имеются лишь отрывочные данные о структуре некристаллических оксидов рассматриваемого ряда. Крайне мало работ и по их термодинамическим свойствам. В работе<sup>123</sup> изучены физико-химические свойства некристаллических оксидов вида  $\text{M}_2\text{O}_5$  методом МД. Использовались потенциалы (1) с параметрами  $Z_1 = +5$ ,  $Z_2 = -2$ ,  $B_{11} = 0$ ,  $B_{22} = 1500$  эВ и  $R_{ij} = 29$  пм. Диполь-дипольные и диполь-квадрольные взаимодействия не учитывались. Критическое значение  $B_{12}^{\text{кр}} = 918$  эВ; поэтому в работе<sup>123</sup> были построены модели при значениях  $B_{12} = 950-8000$  эВ. Сферически симметричные потенциалы (1) обеспечивали равноценность всех связей  $\text{M}-\text{O}$ , что характерно для некристаллических оксидов. Каждая модель состояла из 497 ионов. Кулоновское взаимодействие учитывали по Эвальду – Ансену.<sup>39</sup> Длину ребра куба выбирали так, чтобы давление поддерживалось близким к нулю.

Для проверки наличия гистерезисных явлений в оксидах после повышения температуры до 2000 К моделировали ее понижение до 0 К. Рассчитанная энергия при этом оказалась немного ниже ее значения для первичных моделей, построенных методом НСР (на  $\sim 0.5\%$ ). Было показано, что температура очень слабо влияет на свойства моделей оксидов. При нулевом давлении объем системы увеличивается при повышении температуры от 0 до 2000 К не более чем на 2%. В этом отношении оксиды  $\text{M}_2\text{O}_5$  похожи на оксиды  $\text{MO}_2$ . Коорди-

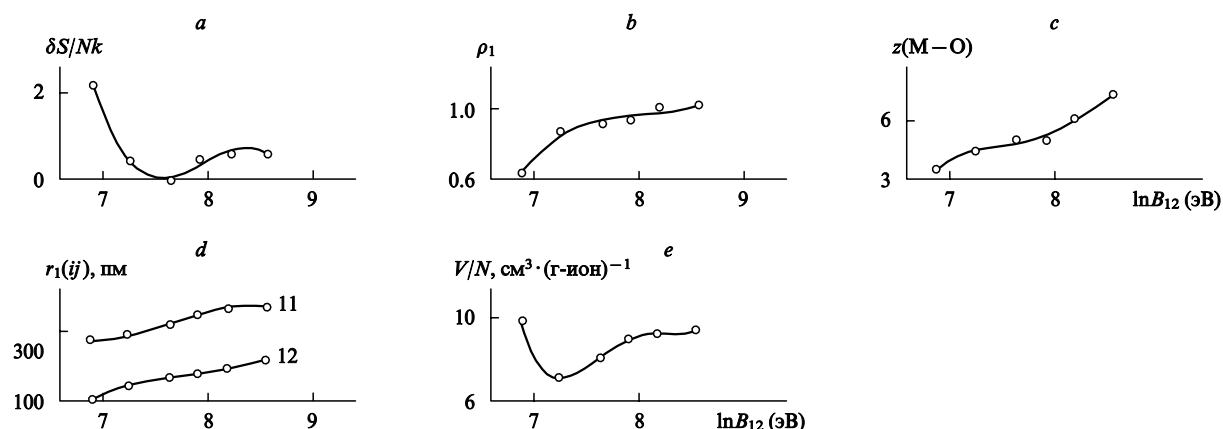


Рис. 7. Свойства моделей некристаллических оксидов  $M_2O_5$  при 2000 К. Цифрами обозначены пары ионов.

наты пиков ППКФ при повышении температуры почти не меняются, но происходит уширение пиков и уменьшение их высоты. Очень мало изменяется к.ч. пар  $M-O$ , а также положение центра и ширины распределений азимутальных углов  $O-M-O$  и  $M-O-M$ . Тепловая энергия составляет всего 0.4–0.6 % от полной энергии.

На рис. 7 представлены зависимости характеристик моделей оксидов  $M_2O_5$  от  $B_{12}$ . Координаты первых пиков ППКФ монотонно возрастают с увеличением  $B_{12}$ . Мольный объем проходит через глубокий минимум при  $B_{12} \approx 1500$  эВ. Среднее к.ч. увеличивается от 3.6–4.0 при  $B_{12} = 950$  эВ до 7.4–7.9 при  $B_{12} = 8000$  эВ. Такое изменение характеристик указывает на существенные изменения структуры в интервале  $B_{12}$  от 950 до 2500 эВ. Структура первого оксида ( $B_{12} = 950$  эВ) является промежуточной между непрерывной случайной сетчатой ( $z(M-O) = 4$ ) и слоистой тригональной сетчатой ( $z(M-O) = 3$ ). Распределения  $z(M-O)$  в оксидах  $M_2O_5$  следующие:

| $z(M-O)$             | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  | 10 |
|----------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Число ионов $M^{4+}$ |    |    |    |    |    |    |    |    |
| при $B_{12} = 950$   | 59 | 83 | —  | —  | —  | —  | —  | —  |
| 1500                 | —  | 76 | 63 | 3  | —  | —  | —  | —  |
| 2500                 | —  | 20 | 98 | 24 | —  | —  | —  | —  |
| 3500                 | —  | 11 | 93 | 38 | —  | —  | —  | —  |
| 5000                 | —  | —  | 24 | 76 | 36 | 5  | 1  | —  |
| 8000                 | —  | —  | —  | 17 | 61 | 49 | 14 | 1  |

При  $1500 \leq B_{12} \leq 3500$  эВ распределения  $z(M-O)$  ограничены значениями 4–6, но при  $B_{12} \geq 5000$  эВ они сильно расширяются и смещаются к большим величинам. Элемент структуры в виде тригональной бипирамиды с  $z(M-O) = 5$  преобладает лишь в интервале  $B_{12}$  от 2500 до 3500 эВ.

Сопоставить построенные модели с реальными оксидами  $M_2O_5$  можно, анализируя расстояния  $r_1(M-O)$ . В жидком  $V_2O_5$  это расстояние близко к 180 пм. По графику на рис. 7,d можно оценить параметр  $B_{12}$  ( $\sim 2980$  эВ). Оценка по величине плотности кристалла при 0 К и  $p = 0$  дает близкое значение (2970 эВ). Для иона  $O^{2-}$  можно взять радиус, равный 120 пм. Тогда по разности  $r_+ = r_1(M-O) - 120$  пм получается, что  $B_{12} \approx 1800$  эВ для оксида  $P_2O_5$ ,  $\sim 2400$  эВ для  $As_2O_5$ , 3360 для  $Sb_2O_5$ , 3940 для  $Nb_2O_5$ , 3940 для  $Ta_2O_5$  и 4230 эВ для  $Bi_2O_5$ . Видно, что реальным оксидам  $M_2O_5$  отвечает интервал  $B_{12}$  от 1800 до 4230 эВ. Следовательно, модели с  $B_{12} \leq 1500$  и  $\geq 5000$  эВ являются гипотетическими. В моделях реальных оксидов распределения  $z(M-O)$  таковы, что ближний порядок в них не может быть сведен к чередованию определенного элемента структуры типа бипирамиды или октаэдра, как это предположено для  $V_2O_5$ .<sup>51</sup> В наилучшем

положении находится, пожалуй, лишь оксид с  $B_{12} = 2500$  эВ (и ближайший к нему реальный оксид  $As_2O_5$ ), для которого распределение к.ч. пар  $M-O$  почти симметрично по отношению к  $z(M-O) = 5$  и где 69% ионов  $M^{5+}$  имеют ровно пять соседей  $O^{2-}$ .

Следует иметь в виду, что распределения к.ч. пар  $M-O$  в реальных оксидах могут быть более узкими, чем в соответствующих моделях. Вообще сравнительно небольшие модели некристаллических веществ, состоящие из нескольких сотен или тысяч частиц, содержат большее количество «дефектов» в расчете на один атом, чем реальные вещества. Это установлено на примере аморфных кремния и германия и относится также к оксидам. Причиной повышенной дефектности в моделях являются граничные условия для основного куба. Эта же причина, видимо, обуславливает очень медленное, по сравнению с реальным, уменьшение коэффициентов самодиффузии частиц для модели при понижении температуры.

Судя по значениям  $\rho_1$ , все оксиды  $M_2O_5$  имеют довольно рыхлую структуру, особенно при  $B_{12} < 5000$  эВ (см. рис. 7,b). Это относится ко всем реальным оксидам  $M_2O_5$ . Причиной рыхлости структур является, видимо, неблагоприятная стехиометрия (7 атомов на одну молекулу), не способная реализоваться в виде более или менее регулярной сетки.

Значительное усложнение структуры оксидов с ростом  $B_{12}$  сопровождается лишь очень небольшим уменьшением среднего азимутального угла  $O-M-O$  (от 110 до 100°). Однако ширина распределения этих углов возрастает от 18 до 31°. Гораздо сильнее (от 165 до 116°) изменяется по ряду среднее значение углов  $M-O-M$ , а ширина распределений возрастает при этом вдвое. В хорошо упорядоченных сетчатых структурах  $B_2O_3$  и  $SiO_2$  ширина распределений углов в компьютерных моделях составляет обычно 8–10°. Этот признак также не позволяет судить о наличии в оксидах  $M_2O_5$  четко определенных структурных элементов.

Рыхлость структуры хорошо видна при визуальном исследовании пространственных моделей оксидов, построенных из шариков различного диаметра, координаты которых получены при компьютерном моделировании. Например, в пространственной модели, построенной на основе результатов расчетов с  $B_{12} = 2500$  эВ, видны крупные поры неправильной формы, расположенные между некоторыми группами  $MO_4$ ,  $MO_5$  или  $MO_6$ , соединенными общими вершинами. Поверхность пор образована ионами кислорода, отталкивание которых стабилизирует форму поры. Упаковка ионов  $O^{2-}$  не обнаруживает слоистости или линейных элементов.

Максимальный радиус пор оказался равным 163 пм, т.е. в такой поре может свободно поместиться положительный ион

или нейтральный атом довольно большого радиуса. В модели найдено 6 пор с радиусом  $> 140$  пм, 6 пор с радиусом между 130 и 140 пм и т.д. Эти результаты, в частности, позволяют оценивать растворимость инертных газов в оксидах. Анализ связанных групп показал, что все оксиды  $M_2O_5$  полностью полимеризованы (в соответствии с полимерной теорией шлаков).

Для  $V_2O_5$  с  $B_{12} = 2970$  эВ по рис. 7, *b* определено  $\rho_1 \approx 0.96$ , а для  $Nb_2O_5$  и  $Ta_2O_5$  с  $B_{12} = 3940$  эВ найдено  $\rho_1 \approx 1.00$ . Следовательно, для оксидов  $M_2O_5$  граница стеклования лежит в интервале  $0.96 < \rho_1 < 1.00$  ( $\rho_1 \approx 0.97$ ), т.е. она немного выше, чем у оксидов  $MO_2$ . Этот сдвиг объясняется более сложной структурой оксидов  $M_2O_5$ . Таким образом, должны легко стекловаться  $P_2O_5$ ,  $V_2O_5$ ,  $As_2O_5$  и  $Sb_2O_5$ , а жидкий  $Bi_2O_5$  не должен стекловаться при охлаждении на воздухе, так как для него оценка дает  $\rho_1 \approx 1.0 - 1.1$ .

Изменения конфигурационной энтропии  $\delta S$  при движении по ряду  $M_2O_5$  рассчитаны с помощью уравнения (11). Энтропия с ростом  $B_{12}$  сначала убывает, а затем проходит через пологий минимум при  $B_{12} \approx 2500$  эВ (см. рис. 7, *a*). Наличие этого минимума объясняется тем, что в оксиде с  $B_{12} = 2500$  эВ распределение к.ч. пар М–О достаточно узкое и почти симметричное с центром вблизи 5.0. При  $B_{12} < 2500$  эВ структура оксида усложняется, поскольку с близкими вероятностями встречаются  $z(M-O) = 4$  и 5. При  $B_{12} > 3500$  эВ ширина распределений к.ч. быстро увеличивается, что и приводит к росту энтропии. При  $B_{12} \geq 5000$  эВ ширина распределений к.ч. и конфигурационная энтропия почти перестают изменяться.

## 6. Модели некристаллических оксидов ряда $MO_3$

К оксидам ряда  $MO_3$  относятся такие компоненты стекол и металлургических шлаков, как  $CrO_3$ ,  $MoO_3$ ,  $WO_3$ . Чистые  $MoO_3$  и  $WO_3$  стеклуются при обычном охлаждении расплава,<sup>143</sup> а также при расплющивании<sup>131</sup>. В литературе имеется очень мало дифракционных данных по структуре оксидов  $MO_3$ . Поэтому приходится использовать информацию о строении сложных оксидов. Выше уже упоминалась работа<sup>126</sup> по структуре стекол  $Na_2O-WO_3$ .

Методами НСР и МД построена серия компьютерных моделей оксидов  $MO_3$  при температурах 0 и 2000 К.<sup>130</sup> Каждая модель содержала 500 ионов в кубе. Применяли потенциалы (1) с параметрами  $Z_1 = +6$ ,  $Z_2 = -2$ ,  $B_{11} = 0$ ,  $B_{22} = 1500$  эВ,  $R_{ij} = 29$  пм. Критическое значение  $B_{12}$  для данного ряда равно 1101 эВ. Были выбраны значения  $B_{12}$  от 1150 до 9999 эВ. Модели строили аналогично моделям других серий  $M_mO_n$ . Кулоновское взаимодействие учитывали по Эвальду–Ансену.<sup>39</sup> Длину ребра куба подбирали так, чтобы давление приближалось к нулю.

В особом положении оказалась модель с  $B_{12} = 1150$  эВ. При 2000 К и любом значении объема давление в системе оставалось положительным, т.е. она находилась в состоянии сильно сжатого газа. В разреженном состоянии такой газ состоит из молекул  $MO_3$  с ионным типом связи, имеющих форму центрированных равносторонних треугольников. Визуальный анализ пространственной модели, полученной на основе результатов расчетов с  $B_{12} = 1150$  эВ, показал, что оксид состоит из отдельных групп  $MO_3$ , имеющих вид почти плоских треугольников с ионами  $M^{6+}$  в центре. Плоскости треугольников ориентированы беспорядочно, однако имеется тенденция к повороту одной из вершин к центру соседнего треугольника. При этом достигается выигрыш энергии. В модели найдено много крупных пустот (пор). Группы  $MO_3$  соединены в кластеры по 4–5 групп, а сами кластеры расположены относительно далеко друг от друга.

На рис. 8 представлены зависимости характеристик моделей оксидов  $MO_3$  от  $B_{12}$ . Расстояния  $r_1(ij)$  монотонно возрастают с увеличением  $B_{12}$ , однако мольный объем проходит через минимум при  $B_{12} \approx 3400$  эВ. Как и в случае других оксидов, этот минимум обусловлен быстрым увеличением к.ч. пар М–О от 3.00 при  $B_{12} = 1150$  эВ до  $\sim 6.00$  при  $B_{12} = 3400$  эВ и далее до  $\sim 8.0$ .

При  $B_{12} = 3400$  эВ расстояние М–О равно 179 пм и практически совпадает с расстоянием W–О в вольфраматных стеклах. Можно считать, что эта модель отвечает оксиду  $WO_3$ . Действительно, с экспериментальными данными<sup>126</sup> совпадают не только  $r_1(M-O)$ , но и среднее к.ч. пары М–О, равное 6.0. Однако из распределений  $z(M-O)$  видно, что в этой модели встречаются не только значения 6, но также 5 и 7, хотя к.ч. 6 (октаэдрическое окружение) наиболее распространено.

| $z(M-O)$             | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  | 10 |
|----------------------|----|----|----|----|----|----|----|
| Число ионов $M^{6+}$ |    |    |    |    |    |    |    |
| с $B_{12} = 1850$    | 41 | 66 | 17 | —  | —  | —  | —  |
| 3000                 | —  | 27 | 93 | 5  | —  | —  | —  |
| 4800                 | —  | 13 | 97 | 15 | —  | —  | —  |
| 9999                 | —  | —  | 5  | 31 | 59 | 26 | 4  |

При  $3000 \leq B_{12} \leq 4800$  эВ большинство ионов  $O^{2-}$  имеют по два соседних иона М и играют роль мостиковых частиц, соединяющих соседние группы  $MO_n$ . Лишь при  $B_{12} = 9999$  эВ большинство ионов  $O^{2-}$  имеют уже по три соседа М. С точки зрения распределений  $z(ij)$  наиболее упорядочена структура оксида с  $B_{12} = 4800$  эВ.

Интересно выглядят распределения к.ч. пар О–О. При  $B_{12} \geq 3400$  эВ они имеют обычный вид с максимумом вблизи 8–9. Однако при  $B_{12} \leq 1850$  эВ на этих распределениях видны два максимума: при  $z = 3-4$  и 6–7. Первый

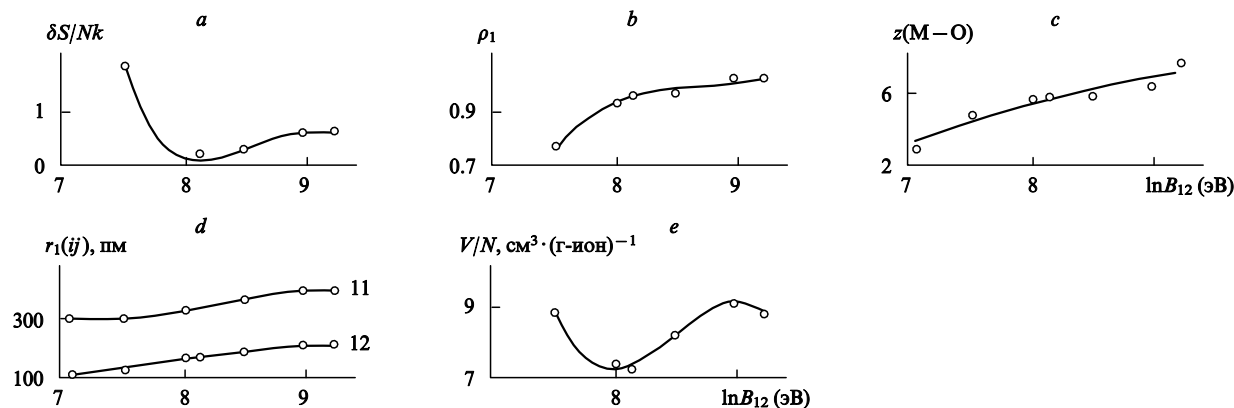


Рис. 8. Свойства моделей некристаллических оксидов  $MO_3$  при 2000 К. Цифрами обозначены пары ионов.

максимум особенно высок для модели с  $B_{12} = 1150$  эВ; он отвечает упомянутой выше конфигурации, когда один из треугольников  $\text{MO}_3$  направлен вершиной к центру другого треугольника. Этот максимум относится к ионам  $\text{O}^{2-}$ , не связывающим два треугольника. Второй максимум относится к связывающим ионам  $\text{O}^{2-}$ . С ростом  $B_{12}$  тригональные элементы структуры постепенно размываются и структура переходит в плотную. Об этом свидетельствуют и значения топологических факторов  $\rho_1$  и  $s$ . При  $B_{12} = 1850$  эВ  $\rho_1 = 0.780$  и  $s \approx 2.0$ ; с ростом  $B_{12}$  величина  $\rho_1$  возрастает до 1.05, а  $s$  убывает до  $\sim 1.0$ , что характерно для топологически плотных структур. При  $B_{12} \leq 4800$  эВ все модели имеют рыхлую структуру.

Распределения азимутальных углов  $\text{O}-\text{M}-\text{O}$  очень широки (стандартное отклонение до  $25-30^\circ$ ) для всех моделей, кроме модели с  $B_{12} = 1150$  эВ. Распределения углов  $\text{M}-\text{O}-\text{M}$  уже; их стандартное отклонение возрастает от  $9.2$  (при  $B_{12} = 1850$  эВ) до  $24.8^\circ$  (при  $B_{12} = 9999$  эВ).

С учетом ионных радиусов в работе<sup>130</sup> проведена следующая идентификация моделей:

|               |                |                |                |                |               |
|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------------|
| $\text{MO}_3$ | $\text{CrO}_3$ | $\text{ReO}_3$ | $\text{TeO}_3$ | $\text{MoO}_3$ | $\text{WO}_3$ |
| $B_{12}$ , эВ | 2300           | 2800           | 2930           | 3260           | 3400          |

Таким образом, реальные оксиды  $\text{MO}_3$  образуют довольно узкую группу, занимающую в гомологическом ряду небольшой интервал  $2300 \leq B_{12} \leq 3400$  эВ. Остальные модели являются гипотетическими.

Для моделей оксидов  $\text{MO}_3$  тепловая энергия при 2000 К составляет  $\sim 0.5\%$  от полной энергии. Поэтому температура слабо влияет на их структуру. Средняя теплоемкость  $C_p$  близка к классическому значению  $3R = 24.9 \text{ Дж} \cdot (\text{г-ион} \cdot \text{К})^{-1}$ .

Изменения конфигурационной энтропии  $\delta S$  при движении по ряду  $\text{MO}_3$  рассчитаны в работе<sup>130</sup> (см. рис. 8,а). Энтропия проходит через довольно глубокий минимум при  $B_{12} \approx 3000$  эВ, а при больших значениях  $B_{12}$  почти не меняется. И здесь поведение энтропии можно объяснить структурными причинами. Впрочем, в интервале, соответствующем реальным оксидам, энтропия изменяется незначительно.

## VI. Моделирование двойных некристаллических оксидных систем

### 1. Моделирование некристаллических силикатных систем

#### а. Модели систем вида $\text{M}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

Силикатным системам посвящено много работ ввиду их практической важности. Обзор структурных данных для силикатов приведен в работе<sup>141</sup>, а для дисиликатов  $\text{M}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  — в работе<sup>132</sup>. Дисиликат лития не стеклется при обычном охлаждении расплава, дисиликат натрия стеклется плохо, а дисиликат калия — хорошо.<sup>143</sup> Однако в работе<sup>148</sup> сообщается о получении стекла дисиликата лития при обычном охлаждении расплава. В системах  $\text{M}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  наблюдаются отрицательные отклонения от термодинамической идеальности для  $\text{M}_2\text{O}$ .

Экспериментальные данные по структуре силикатов щелочных металлов были получены методом рассеяния рентгеновских лучей или нейтронов. Установлено, что расстояние  $\text{Si}-\text{O}$  почти не зависит от состава и температуры оксида и близко к  $161$  пм, а  $z(\text{Si}-\text{O}) \approx 4.0$ . У пар  $\text{M}-\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) расстояния  $\text{M}-\text{O}$  и среднее к.ч. возрастают в ряду  $\text{Li} \rightarrow \text{K}$ . Между данными разных авторов имеются расхождения. Для  $\text{Li}$  расстояния  $\text{M}-\text{O}$  лежат в интервале

$190-260$  пм, для  $\text{Na}$  — от  $222$  до  $248$  пм, для  $\text{K}$  — от  $265$  до  $275$  пм. Разброс значений к.ч. составляет: для пар  $\text{Li}-\text{O}$  от  $3$  до  $4$ , для  $\text{Na}-\text{O}$  от  $4$  до  $6$  и для пар  $\text{K}-\text{O}$  и  $\text{Cs}-\text{O}$  от  $5$  до  $7.5$ .

Следует отметить очень низкую надежность структурных данных для силикатов лития. Вклад в суммарные ПКФ от пар  $\text{Li}-\text{O}$  очень мал и для рентгеновских лучей, и для нейтронов, так что пик от этих пар на СПКФ практически не виден и его почти нельзя отличить от ложных осцилляций, появляющихся при фурье-преобразовании структурного фактора.

Структурные исследования стекол  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  с  $19-35$  мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$  показали, что расстояния  $\text{Na}-\text{O}$ ,  $\text{Si}-\text{O}$ ,  $\text{Si}-\text{Si}$  и  $\text{O}-\text{O}$  равны соответственно  $235$ ,  $162$ ,  $320$  и  $264$  пм;  $z(\text{Si}-\text{O}) = 4.0$  и  $z(\text{Na}-\text{O}) \approx 6$ .<sup>149, 150</sup> Для силикатов калия с  $14-20$  мол. %  $\text{K}_2\text{O}$  получено значение к.ч. пар  $\text{K}-\text{O}$ , равное  $\sim 10 \pm 1$ .<sup>150</sup> Установлено, что ионы  $\text{Na}^+$  или  $\text{K}^+$  находятся в порах, образованных кремнекислородной сеткой.

Структуру дисиликатов  $\text{M}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ), а также оксида  $(\text{Li}_{0.63}\text{Na}_{0.37})_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  исследовали методом рассеяния пульсирующего пучка нейтронов.<sup>151</sup> Вклады в СПКФ от пар  $\text{Li}-\text{O}$  оказались очень малыми. Приближенная расшифровка СПКФ дала следующие значения межионных расстояний.

| Пара           | $\text{Li}-\text{O}$ | $\text{Na}-\text{O}$ | $\text{Si}-\text{O}$ | $\text{O}-\text{O}$                |
|----------------|----------------------|----------------------|----------------------|------------------------------------|
| $r_1(ij)$ , пм | $\sim 200$           | $\sim 240$           | $161-163$            | $263-265$                          |
| $z(ij)$        | —                    | —                    | $3.9-4.0$            | $4.4 (\text{Li}), 4.9 (\text{Na})$ |

В литературе опубликованы результаты компьютерного моделирования двойных систем  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ,<sup>152-155</sup>  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ,<sup>35, 83, 134, 153, 154, 156-161</sup>  $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ,<sup>153, 154, 161, 162</sup> а также оксидов ряда  $\text{M}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  (см.<sup>132</sup>). При моделировании таких систем применялись разные потенциалы. В работах<sup>132, 134, 152, 153, 155, 162</sup> были использованы потенциалы (1) с точным учетом кулоновского взаимодействия по Эвальду или Эвальду-Ансену.<sup>39</sup> Авторы исследования<sup>153</sup> для ускорения счета предварительно рассчитали суммы Эвальда в подрешетке октанта основного куба и для промежуточных точек проводили интерполяцию. В работе<sup>154</sup> суммы Эвальда были обобщены. Авторы статьи<sup>35</sup> применили для оксидов  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  комбинацию трехчастичного потенциала Китинга для троек, содержащих частицы кремния и кислорода, и потенциала Леннарда-Джонса для взаимодействия частиц натрия со всеми остальными. В большинстве работ по моделированию изучали лишь структуру и сравнительно мало внимания уделяли термодинамическим свойствам.

В работе<sup>154</sup> построены модели  $\text{M}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ), содержащие  $\sim 800$  ионов в основном кубе. Концентрация  $\text{M}_2\text{O}$  изменялась от  $1.47$  до  $23$  мол. %. В целом получено неплохое согласие результатов моделирования и дифракционных данных по структуре расплавов,<sup>151</sup> однако расстояние  $\text{Si}-\text{O}$  оказалось немного заниженным ( $157$  вместо  $161-162$  пм). Не обнаружена кластеризация ионов  $\text{M}^+$ . Добавление оксида  $\text{M}_2\text{O}$  не влияет на основную структуру кремнезема, а приводит лишь к появлению «немоستيковых» ионов  $\text{O}^{2-}$  (т.е. частиц с к.ч. пар  $\text{O}-\text{Si}$ , не равным 2). Средний угол  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ , составляющий  $\sim 155^\circ$ , оказался немного больше фактического ( $\sim 143^\circ$ ). Это расхождение объясняют вкладом ковалентной связи в межатомное взаимодействие в реальных оксидах, который не учитывался в модели.<sup>154</sup> Было обнаружено сильное влияние изменения мольного объема на азимутальные углы и на к.ч. пар  $\text{M}-\text{O}$ . В работе<sup>154</sup> оценены также частоты колебаний различных ионов.

Различия структуры натриевых и калиевых силикатных стекол обусловлены разной степенью неоднородности нанометрового масштаба в распределении концевых ионов кислорода (имеющих одного соседа — атом кремния) и связанных

с ними ионов щелочного металла. Авторы исследования<sup>161</sup> считают эту неоднородность специфической особенностью щелочно-силикатных стекол.

Модели расплава (1000–4000 К) и стекла (300 К)  $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  построены методом МД с учетом кулоновского взаимодействия по Эвальду.<sup>152, 155</sup> Плотность для модели стекла полагалась равной фактической. Модели содержали по 576 ионов, использовался потенциал Борна–Майера. Заряды ионов лития, кремния и кислорода равнялись соответственно +1, +4 и –2. Были получены расстояния для пар Si–O и Li–O, равные 160 и 186–193 пм, и средние к.ч. 4.0 и 3.5 соответственно. Рассчитанные межионные расстояния сопоставлены ниже с экспериментальными результатами.<sup>151</sup>

| Пара                       | Li–O    | Li–Li   | O–O     | Li–Si   | Si–Si |
|----------------------------|---------|---------|---------|---------|-------|
| $r_1(ij)$ , пм             |         |         |         |         |       |
| расчет                     | 186–193 | 248–260 | 258     | 306–310 | 320   |
| эксперимент <sup>151</sup> | 223(?)  | —       | 263–265 | —       | 320   |

Согласие данных здесь довольно умеренное, хотя для пар Li–O экспериментальные оценки межионных расстояний вряд ли точны. В структуре моделей обнаружены мономерные и димерные группы  $\text{SiO}_4^{4-}$  (43 группы) и  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$  (18 групп); кроме того, найдены цепочки  $\text{SiO}_3^{2-}$ . Средние к.ч. пар Li–O для моделей лежат в интервале 3–4 (экспериментальное значение равно 3.1 (см.<sup>151</sup>)).

По наклону кривой зависимости среднего квадрата смещения ионов от времени были рассчитаны следующие значения коэффициентов самодиффузии (в  $10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ):

| Ион              | Li   | Si    | O     |
|------------------|------|-------|-------|
| Расплав (3000 К) | 21.5 | 1.88  | 2.23  |
| Стекло (1000 К)  | 1.09 | 0.184 | 0.283 |

Как и следовало ожидать, ионы лития диффундируют довольно быстро, а для кремния и кислорода значения коэффициентов самодиффузии находятся на пределе возможностей расчета методом МД.

Выявив в моделях ионы  $\text{O}^{2-}$ , имеющие 2 (мостиковые), 1 (концевые) или 0 (свободные) ближайших соседей Si, авторы работы<sup>155</sup> рассчитали константу равновесия реакции  $2\text{O}^- = \text{O}^0 + \text{O}^{2-}$  в рамках полимерной теории шлаков. При 300 К для стекла  $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  такая константа составила 0.0032. Это означает, что почти весь кислород принадлежит мономерам  $\text{SiO}_4^{4-}$ .

В работе<sup>153</sup> также построены модели расплавов (2000 К) и стекол (605 К) состава  $2\text{M}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  (M = Li, Na, K). Судя по более поздней работе<sup>163</sup>, модели содержали по 110–120 ионов в кубе. Для пар Li–O получено расстояние 260 пм. Если учесть, что сумма ионных радиусов равна здесь  $74 + 120 = 194$  пм, то величина 260 явно завышена. В этой работе рассчитаны коэффициенты самодиффузии ионов (D) при 1010 К. Получены следующие значения:

| Ион                                                | Li <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Si <sup>4+</sup> | O <sup>2-</sup> |
|----------------------------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|------------------|-----------------|
| $D \cdot 10^5$ , $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ | 15              | 3.3             | 2.3            | 0.98             | 2.0             |

Авторы работы<sup>156</sup> строили модели  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  методом МД. Отталкивание ионов описывали формулой Полинга (6) с показателем  $n = 10$ . В основном кубе находилось 3000 ионов. Межионные расстояния и к.ч. оказались равными

| Пара           | Na–Na | Na–Si | Si–Si | Na–O | Si–O | O–O |
|----------------|-------|-------|-------|------|------|-----|
| $r_1(ij)$ , пм | ~310  | 335   | 312   | 228  | 162  | 262 |
| $z(ij)$        | —     | 5.1   | ?     | 5    | 4    | —   |

Эти результаты согласуются с данными дифракционных исследований<sup>151</sup> для пар Si–O и O–O.

Модели силикатов натрия с 4.846–30.1 мол.%  $\text{Na}_2\text{O}$ , содержащие 700–900 ионов, построены авторами работы<sup>157</sup>. Размер основного куба выбирали с учетом фактической плотности расплава. Применяли парные потенциалы типа (1) с подгонкой параметров с учетом свойств  $\alpha$ -кварца. Релаксацию проводили в последовательности 6000–3000–1500–293 К в течение 10000 шагов при каждой температуре. Результаты хорошо согласуются с дифракционными данными. Обнаружено различие длин связей кремния с мостиковым (165 пм) и немостиковым (< 156 пм) кислородом. Оказалось, что доля мостиковых ионов кислорода с  $z(\text{O}—\text{Si}) = 2$  убывает с ростом концентрации  $\text{Na}_2\text{O}$  от 95 до 65%, а доля концевых ионов кислорода возрастает при этом от 5 до 35%. Модели были неоднородны в нанометровом масштабе, причем ионы натрия группировались вокруг немостиковых ионов кислорода.

Модели аморфных (0 К) и жидких (2000 К) дисиликатов  $\text{M}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  с потенциалами Борна–Майера построены методами HCP и МД.<sup>132</sup> Были выбраны следующие значения  $B_{ij}$ : 0 для пар M–M и M–Si, 2055.4 (Si–Si), 1729.5 (Si–O), 1500 эВ (O–O), а для пар M–O значения 545.3, 925.1, 1601.94, 3844.1 и 9999.0 эВ, соответствующие пяти различным моделям. Третья и четвертая из них относились к дисиликатам натрия и калия. Расстояние для пар M–O почти линейно зависит от  $\ln B_{13}$  (нумерация атомов: 1 — M, 2 — Si, 3 — O). С ростом  $B_{13}$  монотонно увеличиваются расстояния M–Si и M–O, расстояние M–M изменяется немонотонно, а расстояния Si–Si, Si–O и O–O почти не меняются. При  $B_{13} = 626.7$  эВ, отвечающем силикату лития, в модели  $r_1(\text{M}—\text{O}) = 181$  пм. Дифракционные данные более высоки (186–193 пм). Для силикатов натрия и калия согласие между соответствующими величинами гораздо лучше. Хорошо согласуются с экспериментальными данными все модельные расстояния для силикатов натрия, полученные в исследованиях<sup>132, 156</sup>.

Адекватность построенных моделей можно проверить, сопоставив рассчитанные и фактические молярные объемы при 2000 К и нулевом давлении.

| Оксид                                           | $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ | $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ | $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------|
| $V/N$ , $\text{см}^3 \cdot (\text{г-ион})^{-1}$ |                                           |                                           |                                          |
| расчет                                          | 9.73                                      | 10.2                                      | 11.6                                     |
| эксперимент <sup>133</sup>                      | 8.1                                       | 9.5                                       | 11.6                                     |

Для дисиликата лития расхождение между результатами моделирования и экспериментальными данными доходит до 20%, а для дисиликатов натрия и калия оно не превышает 4–6%. Для дисиликата рубидия интерполяция  $V/N$  при  $B_{13} = 5320$  эВ дает значение  $11.9 \text{ см}^3 \cdot (\text{г-ион})^{-1}$ , а экспериментальное значение (экстраполированное на 2000 К) равно 12.0.<sup>133</sup>

Причиной наблюдаемых расхождений, возможно, является усиление гистерезисных явлений при переходе от Na к Li. При давлении 4 ГПа и 673 К плотность силикатов лития за 15 мин увеличивается на 6–9%, трисиликата натрия — на 3.2%, трисиликата калия — на 0.2%.<sup>118</sup> Завышение молярного объема для моделей дисиликата лития может быть связано с их метастабильностью. Возможно также, что оксид лития вообще плохо описывается потенциалами Борна–Майера.

Интересно, что модельные расстояния M–O, полученные в работах<sup>132, 152, 155</sup>, занижены по отношению к дифракционным данным, а молярный объем для моделей больше молярного объема реальных оксидов. Объяснить это противоречие можно, предположив, что дифракционные данные для пар Li–O неточны и что пик ППКФ для пар Li–O на суммарной СПКФ отождествляется неверно.

При МД-моделировании силикатов лития авторы работы<sup>154</sup> выбрали  $B_{13} = 1443$  эВ и  $R_{13} = 29$  пм и получили расстояние М—О (200 пм), близкое к рассчитанному из дифракционных данных. Однако при таком значении  $B_{13}$  модель кристалла  $\text{Li}_2\text{O}$  имеет мольный объем, равный фактическому ( $4.974 \text{ см}^3 \cdot (\text{г-ион})^{-1}$ ), только при давлении 98 ГПа. Поэтому предположение о завышении расстояния Li—О в работах по дифракции обоснованно.

Значения к.ч. пар М—О в моделях дисиликатов<sup>132</sup> следующие:

| $B_{12}$ , эВ   | 545.3 | 925.1 | 1601.9 | 3844.1 | 9999.0 |
|-----------------|-------|-------|--------|--------|--------|
| $z(\text{М—О})$ |       |       |        |        |        |
| 2000 К          | 2.48  | 3.36  | 4.97   | 5.41   | 6.10   |
| 0 К             | 2.20  | 2.54  | 3.59   | 5.21   | 7.15   |

В кристаллах  $\text{M}_2\text{O}$  к.ч. пар М—О равно 4.0. При плавлении или аморфизации значения к.ч. уменьшаются. При переходе от простого оксида к дисиликату к.ч. существенно увеличивается и при  $B_{13} \geq 1601$  эВ уже превышает 4.0. Для дисиликатов натрия согласие значений  $z(\text{М—О})$ , найденных при моделировании (4.97 при 2000 К) и дифракционном анализе (5.8 при 1373 К (см.<sup>51, 141</sup>)), представляется разумным.

Увеличение к.ч. пар М—О при переходе от простого оксида к дисиликату при  $B_{13} \geq 1601$  эВ частично связано с резким уменьшением мольного объема, однако другим важным фактором является возникновение силикатной сетки. В случае ионов  $\text{M}^{n+}$  с  $n \geq 2$  (например,  $\text{Ca}^{2+}$ ) переход от МО к  $\text{MO} \cdot 2\text{SiO}_2$  приводит к относительно небольшому изменению к.ч. пар М—О (от 5.1 в СаО до 5.6 в дисиликате). Этот факт объясняется тем, что ионы с зарядом  $\geq 2$  формируют вокруг себя координационную сферу из ионов  $\text{O}^{2-}$ , структура которой почти не зависит от состава сложного оксида.

С данными дифракционного анализа можно сравнить межчастичные расстояния для пар О—О. В реальных дисиликатах лития, натрия, калия  $r_1(\text{О—О}) = 263\text{--}266$  пм.<sup>141, 151</sup> В моделях оно составляет 259–262 пм.<sup>132, 156</sup> Небольшое расхождение, возможно, обусловлено использованием разных способов расчета. Экспериментальные значения  $z(\text{О—О})$  оказались равны 5.6 для всех дисиликатов,<sup>141</sup> а модельные к.ч. медленно убывают от 5.75 при  $B_{13} = 545.3$  эВ до 4.89 при  $B_{13} = 9999$  эВ.<sup>132</sup> Согласие этих результатов с экспериментальными данными можно считать хорошим, так как пики ППКФ от пар Na—О и К—О перекрываются с пиками от пар О—О, что затрудняет расчет парциальных к.ч. В этом смысле модельные данные более точны.

Анализ формы СПКФ дисиликатов при 2000 К (для рентгеновского излучения), полученных в результате моделирования, показывает, что из-за малости атомного фактора лития пики СПКФ, связанные с парами Li—Li, Li—Si и Li—О, не видны вообще. У силиката калия пики К—О и Si—О не перекрываются. Сравнение этих результатов с дифракционными данными<sup>141</sup> показывает, что отождествление пиков СПКФ в работе<sup>141</sup> соответствует результатам моделирования только для дисиликата калия. При  $r > 500$  пм СПКФ уже практически равны асимптотическому значению 1.00 из-за взаимного гашения осцилляций шести ППКФ.

Сопоставление экспериментальных данных и результатов моделирования показывает, что при дифракционных исследованиях многокомпонентных систем удастся правильно отождествить в лучшем случае один или два первых пика СПКФ. Поэтому при изучении таких систем метод компьютерного моделирования играет особую важную роль.

Дополнительную информацию о структуре рассматриваемых соединений можно извлечь из распределений  $z(\text{О—О})$  в дисиликатах. На них наблюдаются два пика — при к.ч. 3 и 6.

Например, распределение к.ч. для двойного оксида  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  следующее:<sup>132</sup>

| $z(\text{О—О})$           | 2 | 3  | 4  | 5 | 6   | 7  | 8  | 9 | 10 |
|---------------------------|---|----|----|---|-----|----|----|---|----|
| Число ионов $\text{Na}^+$ | — | 64 | 23 | 9 | 118 | 48 | 11 | 1 | —  |

Значение к.ч., равное 3, характерно для изолированного тетраэдра  $\text{SiO}_4^{4-}$ , а к.ч. 6 — для двух сочлененных тетраэдров с общей вершиной. В модели  $\text{SiO}_2$  при 2000 К встречаются  $z(\text{О—О})$  от 5 до 12, имеется высокий пик распределения к.ч. при  $z(\text{О—О}) = 6\text{--}7$ , а среднее к.ч. равно 7.14. Следовательно, появление значений  $z < 5$  в дисиликатах обусловлено частичным разрушением кремнекислородной сетки и появлением вершин, не являющихся общими для соседних тетраэдров. Ионы кислорода в таких вершинах, согласно полимерной теории шлаков, называются концевыми ионами  $\text{O}^-$ . Если бы радиусы сфер ближайших соседей для пар О—О и Si—О были одинаковыми, то число концевых ионов  $\text{O}^-$  было бы равно числу ионов  $\text{O}^{2-}$  с  $z(\text{О—Si}) = 1$ .

Для пар М—О распределения к.ч. очень широки (например, для дисиликата натрия значения к.ч. лежат в интервале от 2 до 8, а для дисиликата калия — от 3 до 11). Следовательно, однозарядные ионы не могут сформировать вокруг себя координационную сферу с фиксированной структурой. Ионы  $\text{Si}^{4+}$  с высоким зарядом и малым радиусом могут это сделать: из 110 ионов  $\text{Si}^{4+}$  100 имеют ровно 4 соседа  $\text{O}^{2-}$ . Пространственное распределение соседей вокруг ионов  $\text{Si}^{4+}$  приблизительно тетраэдрическое, азимутальные углы О—Si—О составляют  $109^\circ \pm (11\text{--}13^\circ)$ . Среднее значение угла О—Si—О близко к значению правильного тетраэдрического, однако ширина распределения довольно велика. По ряду Li—Cs углы М—О—М изменяются в значительных пределах, но их средняя величина остается почти постоянной ( $93\text{--}97^\circ$ ).

Топологические характеристики рассмотренных выше моделей таковы:

| $B_{13}$ , эВ | 545.3 | 925.1 | 1601.9 | 3844.1 | 9999.0 |
|---------------|-------|-------|--------|--------|--------|
| $\rho_1$      | 0.886 | 0.930 | 0.959  | 0.962  | 0.988  |
| $s$           | 2.05  | 1.77  | 1.42   | 1.60   | 1.42   |

Видно, что структура дисиликатов щелочных металлов является рыхлой, причем при  $B_{13} \leq 925$  эВ значение  $\rho_1$  оказывается даже ниже, чем у чистого кремнезема (0.93). Добавление оксида  $\text{M}_2\text{O}$  с небольшими ионами  $\text{M}^+$  (например,  $\text{Li}^+$ ) приводит к разрыхлению структуры и появлению в ней крупных пустот (пор).

Термодинамические свойства жидких и аморфных дисиликатов моделировались в работе<sup>132</sup>. Установлено, что с ростом  $B_{13}$  объем оксида плавно увеличивается. Отношение мольных объемов  $V_{2000 \text{ К}}/V_{0 \text{ К}}$  близко к 1.00 при  $B_{13} = 545.3$  и возрастает до 1.12 при  $B_{13} = 9999$  эВ. Средняя теплоемкость  $C_p$  оксидов близка к величине  $3R$ . Изменение объема при образовании 1 моля сложного оксида из простых положительно при  $B_{13} \leq 1602$  эВ и отрицательно при  $B_{13} \geq 3844$  эВ. Изменения энергии при образовании 1 моля дисиликата отрицательны при всех  $B_{13}$  и составляют от  $-27$  до  $-118 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Следовательно, в этих оксидах должны наблюдаться заметные отрицательные отклонения от идеальности. Найденные значения  $\Delta E_{\text{обр}}$  очень близки к экспериментальным значениям теплот образования соответствующих кристаллических дисиликатов лития, натрия и калия. Следовательно, ионная модель сложных оксидов вполне адекватна в отношении их термодинамических свойств. Согласие с экспериментальными данными получается даже при выборе очень простой формы парных потенциалов (1).

Изменения энергии Гиббса и энтропии при движении по ряду  $\text{M}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  рассчитаны с помощью уравнения (11).<sup>132</sup> Было установлено, что с ростом  $B_{13}$  величина  $\Delta G_{\text{обр}}$  (для

**Таблица 5.** Параметры моделей для стекол системы  $(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  при 0 К.

| Параметр                                        | $x = 1.0$ | 0.8  | 0.666 | 0.5  | 0.333 | 0.2  | 0.1  | $x = 0.0$ |
|-------------------------------------------------|-----------|------|-------|------|-------|------|------|-----------|
| $V/N$ ,<br>$\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ | 27.6      | 28.4 | 25.3  | 27.3 | 25.8  | 25.4 | 26.5 | 27.2      |
| $r_1(ij)$ , пм<br>для пар                       |           |      |       |      |       |      |      |           |
| Na—O                                            | 222       | 229  | 229   | 228  | 233   | 226  | 237  | —         |
| Si—O                                            | —         | 160  | 160   | 161  | 163   | 162  | 161  | 161       |
| эксп. <sup>164</sup>                            |           |      |       |      |       |      |      |           |
| Na—O                                            | —         | —    | —     | 235  | 236   | —    | —    | —         |
| Si—O                                            | —         | —    | —     | 162  | 162   | —    | —    | —         |
| $\rho_1$                                        | 1.073     | 1.01 | 1.03  | 0.98 | 1.00  | 0.96 | 0.93 | 0.93      |

образования сложного оксида из простых) уменьшается. Эти результаты согласуются с экспериментальными данными не только качественно, но (для дисиликатов лития и натрия) и количественно. В работе<sup>132</sup> предсказаны значения  $\Delta G_{\text{обр}}$  для остальных дисиликатов. Показано, что конфигурационная энтропия при увеличении параметра  $B_{13}$  проходит через минимум при  $B_{13} = 1602$  эВ и затем растет всего на  $\sim 0.4Nk$ . Изменение энтропии  $\Delta S$  при образовании 1 моля сложного оксида из простых зависит от  $B_{13}$  аналогичным образом и проходит через минимум при  $B_{13} = 3844$  эВ.

Модели оксидов двойной системы  $(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  размером 500 ионов с различными значениями  $x$  были построены методами НСР и МД с парными потенциалами (1).<sup>134</sup> Результаты моделирования представлены в табл. 5.

Значения молярных объемов стекол получаются с ошибкой в несколько процентов из-за медленного дрейфа давления в процессе НСР. Поэтому молярный объем изменяется немонотонно в зависимости от состава. Тем не менее, виден явный минимум молярного объема при  $x = 0.2-0.3$ . В целом наблюдается заметное сжатие системы при образовании двойных оксидов из чистых некристаллических  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{SiO}_2$  (на 8–9% в средней области составов). Сравнение с экспериментальными данными для кристаллических соединений показывает, что во всех случаях расчетный объем стекла оказывается выше на  $\sim 10\%$ . Энергия стекол в расчете на 1 моль сложного оксида зависит от  $x$  практически линейно с отклонениями от аддитивности не более 1.2%. Изменения энергии  $\Delta E_{\text{обр}}$  положительны при  $x < 0.5$  и отрицательны при  $x > 0.5$ . В случае силикатов калия при 1200 К переход избыточной энтальпии  $\Delta H_{\text{обр}}$  к положительным значениям почти незаметен.<sup>162</sup> Ошибка определения  $\Delta E_{\text{обр}}$  составляет 15–20 кДж·(г-ион)<sup>-1</sup>. Экспериментальные значения парциальной энтальпии  $\text{SiO}_2$  при  $x = 0.10-0.22$  и 1200–1800 К составляют  $\sim 0.9$  кДж·моль<sup>-1</sup>, т.е. гораздо меньше ошибки компьютерных методов.

Для координат пиков ППКФ наблюдается хорошее согласие между результатами моделирования и экспериментальными данными (см. выше), особенно для дисиликата натрия. Расчетная СПКФ для этой модели хорошо согласуется с приведенной в работе<sup>165</sup>, однако расходится с данными исследования<sup>164</sup>. Координаты пиков, найденные в работе<sup>134</sup>, согласуются с результатами расчетов<sup>156</sup>. В работе<sup>35</sup> с использованием трехчастичных потенциалов получены завышенные расстояния для пар Na—Na, Na—O и заниженные — для пар Na—Si.

Распределения к.ч. пар Na—O оказываются довольно широкими; например, при  $x = 0.666$   $z(\text{Na—O})$  лежат в пределах от 1 до 7 и среднее к.ч. равно  $3.33 \pm 0.95$ . Распределение углов O—Si—O заключено в интервале 90–140° ( $114 \pm 8.4^\circ$ ). Следовательно, распределение ионов  $\text{O}^{2-}$  вокруг  $\text{Si}^{4+}$  преимущественно тетраэдрическое, хотя 9% ионов кремния имеют два, три или пять соседей  $\text{O}^{2-}$ .

Игнорирование членов потенциала Эвальда с кубической симметрией (для ускорения счета) может привести к серьез-

ным ошибкам. Например, при  $x = 0.5$  расстояние Na—Na без учета кубического вклада равно 258 пм, а с учетом 288 пм; расстояния Na—Si равны соответственно 261 и 313 пм. Поэтому упрощение алгоритма расчетов не всегда оправданно.

При  $T = 0$  К и  $x \leq 0.5$  энергия смешения  $\Delta E_{\text{обр}} > 0$ , так что должна наблюдаться тенденция к расслоению компонентов (этот вопрос специально рассмотрен в работе<sup>162</sup> для системы  $\text{K}_2\text{O—SiO}_2$ , где найдено, что ионы  $\text{K}^+$  располагаются в крупных порах кремнекислородной сетки). Анализируя дифракционные данные, авторы статьи<sup>165</sup> предположили, что в интервале  $0.20 \leq x \leq 0.33$  расплав (стекло) состоит из двух типов микрогруппировок — высокощелочных  $(\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2)$  и высококремнистых, близких по составу к  $\text{SiO}_2$ . В моделях с  $N \approx 500$  такие микрогруппировки реализоваться не могут.

Добавление  $\text{Na}_2\text{O}$  к  $\text{SiO}_2$  приводит к быстрому увеличению  $\rho_1$  и резкому снижению величины  $s$ . Следовательно, примесь  $\text{Na}_2\text{O}$  вызывает эффективную деполимеризацию структуры, т.е. разрушение тетраэдрической сетки связей. Уже при  $x = 0.5$  система в значительной степени деполимеризована. Модели работы<sup>35</sup>, построенные с учетом трехчастичных потенциалов, имеют более высокие значения  $\rho_1$ . Например, при  $x = 0.333$  расчет по данным<sup>35</sup> дает  $\rho_1 = 1.056$ , что характерно для плотных некристаллических структур. Результаты работ<sup>134, 156</sup> хорошо согласуются между собой в отношении  $\rho_1$  (например, при  $x = 0.33$   $\rho_1 \approx 0.96$ ).

Возможность применения к оксидам  $\text{Na}_2\text{O—SiO}_2$  полимерной теории шлаков (ПТШ) проанализирована в работе<sup>134</sup>. Основными параметрами в этой теории являются степень полимеризации  $\alpha$ , молярные доли анионов различного вида и константа полимеризации  $K_p$ , причем растворы ассоциатов обычно считаются идеальными. Чтобы использовать полимерную модель необходимо соблюдение следующих условий: 1) к.ч. пар Si—O для каждого атома Si должно быть равно 4 для всех атомов Si; 2) «мостиковым» атомом  $\text{O}^0$  считается такой, у которого имеются два ближайших соседа Si; 3) «концевой атом»  $\text{O}^-$  имеет одного соседа Si; 4) «свободный ион»  $\text{O}^{2-}$  не имеет ни одного ближайшего соседа Si.

Обозначим числа «мостиковых», «концевых» атомов и «свободных ионов» соответственно через  $n_0$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ . Степень полимеризации определяется формулой<sup>134</sup>

$$\alpha = \frac{n_0}{2n(\text{Si})},$$

где  $n(\text{Si})$  — число ионов кремния. Для чистого  $\text{SiO}_2$  получится  $\alpha = 1$ , если все частицы O имеют по 2 соседа Si. Константа полимеризации определяется как константа равновесия реакции  $2\text{O}^- = \text{O}^0 + \text{O}^{2-}$  в приближении идеального раствора.

$$K_p = \frac{X(\text{O}^0)X(\text{O}^{2-})}{[X(\text{O}^-)]^2},$$

где  $X(\text{O}_k) = n_k/n(\text{O})$  — доля частиц  $\text{O}_k$  по отношению к общему числу частиц кислорода в системе. Параметры  $\alpha$  и  $K_p$  можно рассчитать по результатам компьютерного моделирования. Для моделей стекол  $(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  найдены следующие значения:

|          |       |       |       |       |       |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $x$      | 0.800 | 0.667 | 0.500 | 0.333 | 0.20  |
| $\alpha$ | 0.197 | 0.336 | 0.542 | 0.715 | 0.87  |
| $K_p$    | 0.104 | 0.064 | 0.027 | 0.044 | 0.051 |

Ввиду малости чисел  $n_2$  при  $x \leq 0.5$  значения  $K_p$  определяются приближенно. При выполнении условий  $z(\text{Si—O}) = 4.00$  (для каждого иона кремния) и электронейтральности системы, справедливо соотношение<sup>134</sup>

$$K_p = \frac{\alpha[x - 2(1-x)(1-\alpha)]}{8(1-x)(1-\alpha)^2}.$$

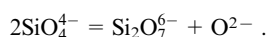
Оно хорошо выполняется для моделей силикатов натрия.

Для определения «полианионного состава» моделей в терминах ПТШ требуется выявить в них комплексные анионы  $\text{Si}_m\text{O}_n^{q-}$  как связанные группы частиц, в которых каждый атом кремния соединен через мостиковый атом кислорода хотя бы с одним атомом кремния из той же группы. Распределения связанных групп, рассчитанные для моделей  $(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  следующие:

|        |                   |                          |                |         |
|--------|-------------------|--------------------------|----------------|---------|
| $x$    | 0.8               | 0.667                    | 0.5            | 0.333   |
| Группа | $1^{12}2^64^15^1$ | $1^{11}2^43^24^17^119^1$ | $1^32^31^68^1$ | $110^1$ |

Запись  $1^{12}2^6\dots$  означает, что в модели обнаружено 12 «мономеров»  $\text{SiO}_4^{4-}$ , 6 димеров  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$  и т.д. При  $x \leq 0.333$  все оксиды оказываются полностью полимеризованы (в соответствии с ПТШ).

Другой параметр ПТШ — это константа равновесия  $K_{11}$  реакции



В приближении идеального раствора

$$K_{11} = \frac{n_2 n(\text{Si}_2\text{O}_7^{6-})}{[n(\text{SiO}_4^{4-})]^2}.$$

Значения  $K_{11}$  заметно меняются в моделях силикатов натрия (от 1.56 при  $x = 0.5$  до 3.46 при  $x = 0.8$ ), причем со значительным разбросом.

В соответствии с ПТШ, следует определить ионные доли  $Y(i)$  как отношения чисел полианионов с  $i$  частицами Si к сумме чисел всех полианионов и свободных ионов  $\text{O}^{2-}$  и, аналогично, ионные доли  $Y(\text{O}^{2-})$ . Эти параметры, характеризующие анионный состав силикатов, слабо зависят от температуры.

В рамках теории совершенных ионных растворов термодинамическая активность  $\text{M}_2\text{O}$  в оксидах  $\text{M}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  равна ионной доле  $Y(\text{O}^{2-})$ . Обнаружено,<sup>134</sup> что в системе  $(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  всюду  $Y(\text{O}^{2-}) \simeq x$ , т.е. растворы должны быть идеальными. На самом деле для  $\text{Na}_2\text{O}$  наблюдаются сильные отрицательные отклонения от идеальности, и коэффициент активности  $\text{Na}_2\text{O}$  при  $x = 0.6$  и  $T = 2000\text{ K}$  равен 0.092. Значение же  $Y(\text{O}^{2-})$  в этих условиях составляет  $\sim 0.60$ .

Следовательно, полимерная теория шлаков, являясь в определенной степени самосогласованной (в отношении концентраций частиц и полианионов различного типа), не может предсказать термодинамическую активность компонентов. Поэтому параметры ПТШ ( $\alpha$ ,  $K_p$ ), найденные подгонкой к термодинамическим свойствам, а не структурным данным, оказываются лишь эффективными величинами. Сама ПТШ в этом приближении является упрощенной (типа модели ассоциированных растворов).

Модели стекла  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  построены методом МД в интервале температур 1000–2000 K (1080 ионов, плотность  $2.5656\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ).<sup>159</sup> Потенциалы, предложенные ранее,<sup>166</sup> включали парное и трехчастичное взаимодействия. Кулоновские вклады рассчитывали по Эвальду. Показано, что ПКФ и структурный фактор модели при 1000 K хорошо согласуются с дифракционными данными и с результатами работы<sup>157</sup>, в которой методом МД исследована модель силиката натрия с потенциалами Букингема.<sup>167</sup> Найдено, что 98% ионов кремния имеют к.ч. 4.0 и 2% — к.ч. 3.0. Только 5% ионов кислорода являются мостиковыми и не имеют соседей — ионов натрия. Последние располагаются в порах силикатной сетки вблизи от концевых ионов кислорода и диффундируют путем перескоков между узловыми позициями в структуре. Значение энергии активации самодиффузии натрия

(54.3 кДж·моль<sup>-1</sup>) оказалось близким к экспериментально определенному (66.6 кДж·моль<sup>-1</sup>).

Проникновение инертных газов (Ne, Ar, N<sub>2</sub>) в стекла  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  и натрий-алюмосиликатное исследовали методом МД.<sup>168</sup> Результаты моделирования показали, что ни одно из указанных стекол не поглощает азот и аргон, а неон проникает в первые три из них.

## 6. Модели систем MO–SiO<sub>2</sub>

Строение жидкого FeO исследовано методом аномального рассеяния рентгеновских лучей.<sup>141, 169</sup> При моделировании этого оксида значения  $B_{ij}$  для пар Fe–O и O–O были подобраны так, чтобы рассчитанные межионные расстояния согласовывались с экспериментальными данными.<sup>170</sup> Получены значения  $B_{11} = 1300$ ,  $B_{12} = 1900$ ,  $B_{22} = 1500$  эВ (в работе<sup>9</sup> было принято  $B_{22} = 905.6$ ). Согласие результатов моделирования и данных дифракционного анализа получилось хорошим (табл. 6). При тех же  $B_{ij}$  и  $R_{ij} = 29$  пм получено неплохое согласие с экспериментальными данными по энергии, мольному объему и сжимаемости кристалла FeO.

Строение некоторых некристаллических оксидных систем FeO–SiO<sub>2</sub>, MgO–SiO<sub>2</sub> и CaO–SiO<sub>2</sub> исследовано методом рассеяния рентгеновских лучей.<sup>51, 141, 171</sup> Межионные расстояния находили путем идентификации отдельных пиков на СПКФ. В работе<sup>172</sup> провели структурный анализ стекла  $\text{MgSiO}_3$ , а в работе<sup>173</sup> — стекла  $\text{CaSiO}_3$ . Структура стекла  $\text{CaSiO}_3$  была исследована методами дифракции рентгеновских лучей и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). На СПКФ видно всего три пика при 164, 243 и 364 пм. Спектр КР этого стекла оказался аналогичен спектрам пироксенов, в которых главная структурная составляющая — это цепи тетраэдров  $\text{SiO}_4^{4-}$ , сочлененных вершинами; цепи соединены между собой ионами  $\text{Ca}^{2+}$ . Кольцевые анионы типа  $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ ,  $\text{Si}_5\text{O}_{15}^{10-}$  и т.д. встречались редко. Пик при 164 пм относится к парам Si–O. Максимум при 243 пм обусловлен наложением пиков от пар Ca–O и O–O. Авторы исследования<sup>173</sup> построили структурную модель стекла  $\text{CaSiO}_3$ , исходя из структуры пироксена; в этой модели половина атомов кислорода — мостиковые частицы.

В случае стекла  $\text{MgSiO}_3$  рентгеновская СПКФ дает 5 пиков.<sup>172</sup> Пик при 163 пм относится к парам Si–O, а при 208 пм — к парам Mg–O (сумма ионных радиусов магния и кислорода равна 207 пм). Среднее к.ч. пар Mg–O получено равным 4.1. Структурная модель стекла  $\text{MgSiO}_3$  была построена на основе структуры пироксена. В ней также основным элементом являются цепи из тетраэдров  $\text{SiO}_4^{4-}$ , соединенных вершинами. Ионы магния находятся между цепями. У каждого иона  $\text{Mg}^{2+}$  имеется 4 соседа кислорода на расстоянии 208 пм и еще два — на расстоянии 250 пм. Ионы  $\text{Mg}^{2+}$  занимают позиции двух типов: в почти правильных октаэдрических позициях с к.ч. 6 и в довольно нерегулярных позициях с к.ч. 7.

При компьютерном моделировании оксидов вида  $2\text{MO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Fe}$ ),<sup>136–139</sup> сложных оксидов CaO–SiO<sub>2</sub> (см.<sup>65</sup>) и FeO–SiO<sub>2</sub> (см.<sup>170</sup>) использовались парные потенциалы Борна–Майера и были приняты следующие

Таблица 6. Значения межионных расстояний и к.ч. для жидкого FeO.

| Параметр           | Модель FeO (см. <sup>170</sup> ) | Эксперимент <sup>169</sup> |
|--------------------|----------------------------------|----------------------------|
| $r_1$ , пм для пар |                                  |                            |
| Fe–Fe              | 313                              | 315                        |
| Fe–O               | 207                              | 205                        |
| O–O                | 317                              | 320                        |
| $z$ для пар        |                                  |                            |
| Fe–Fe              | 12.6                             | 11.8                       |
| Fe–O               | 5.8                              | 5.7                        |
| O–O                | 12.3                             | 12.2                       |

значения параметров (нумерация: 1 — М, 2 — Si, 3 — О):  $B_{11} = B_{12} = 0$ ,  $B_{22} = 2055.4$  эВ,<sup>9</sup>  $B_{23} = 1729.5$ ,<sup>9</sup>  $B_{33} = 1500$  и  $R_{ij} = 29$  пм. Авторы работы<sup>170</sup> построили модели оксидов  $(\text{FeO})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  для всего интервала составов  $0 \leq x \leq 1$ . Модели содержали ~500 ионов в основном кубе. Плотности были взяты из справочника<sup>174</sup>. Кулоновское взаимодействие учитывали по Эвальду–Ансену.<sup>39</sup> Были найдены положительные отклонения от идеальности для энергии смещения порядка десятков кДж·моль<sup>-1</sup>. Экспериментальные значения изменения энергии при образовании сложных оксидов составляют от -6.3 до 2.5 кДж·моль<sup>-1</sup>. Теплота образования кристаллического фаялита ( $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ) равна 33.5 кДж·моль<sup>-1</sup>. Расстояния Fe—О и Si—О слабо зависят от состава двойных оксидов.<sup>170</sup> Для других пар ионов эта зависимость имеется, но довольно слабая. Результаты моделирования показывают, что расшифровка дифракционных данных для сложных оксидов не всегда бывает безошибочной из-за возможности принять ложный максимум на СПКФ за реальный.

Распределения к.ч. пар Fe—О в моделях  $(\text{FeO})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  довольно широкие. Например, при  $x = 0.5$  и 2000 К получено  $2 \leq z(\text{Fe—O}) \leq 5$  (среднее значение 3.3); в фаялите ( $x = 2/3$ )  $2 \leq z(\text{Fe—O}) \leq 6$  и доля ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в октаэдрической координации равна 2.1%. Измерения эффекта Мессбауэра в силикатных шлаках дают близкие значения, равные 1.1–2.0%.<sup>175</sup> Большинство ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в моделях имеют по 3–4 соседа  $\text{O}^{2-}$ .

В работе<sup>170</sup> рассчитаны распределения азимутальных углов О—Fe—О, Fe—О—Fe, О—Si—О и Si—О—Si для троек ближайших соседей. Распределения углов Fe—О—Fe и О—Fe—О сильно размыты в интервале 45–180° и проходят через пологий максимум вблизи 90°. Размытость соответствует большому разбросу к.ч. пар Fe—О и О—Fe. Для углов О—Si—О радиус координационной сферы был выбран так, чтобы получить  $z(\text{Si—O}) = 4.00$ . При этом распределение углов  $\theta(\text{O—Si—O})$  приобретает вид гауссовой кривой и  $\theta = 108 \pm 15^\circ$ . Ширина этого распределения оказывается равной ширине, полученной для модели  $\text{SiO}_2$  при 2500 К.<sup>55</sup> Следовательно, при переходе от чистого кремнезема к фаялиту конфигурация ионов в группах  $\text{SiO}_4^{4-}$  мало меняется. Однако степень тетраэдричности для моделей, рассмотренных в работе<sup>170</sup>, выше, чем для моделей в работе<sup>55</sup>. Распределения углов в фаялите в общем согласуются с дифракционными данными<sup>176</sup>.

Топологический параметр  $\rho_1$  чистого жидкого FeO равен 1.08, т.е. структура этого оксида плотная. При добавлении  $\text{SiO}_2$  рыхлость структуры возрастает. Для 2000 К найдены следующие параметры модели FeO:<sup>170</sup>

|          |      |      |      |      |      |      |
|----------|------|------|------|------|------|------|
| $x$      | 1.00 | 0.80 | 0.67 | 0.50 | 0.25 | 0    |
| $\rho_1$ | 1.08 | 0.98 | 1.00 | 0.96 | 0.93 | 0.93 |
| $s$      | 1.13 | 0.90 | 1.08 | 1.19 | 1.40 | 1.62 |

Отсюда видно, что добавление FeO к  $\text{SiO}_2$  вначале слабо влияет на значение  $\rho_1$  и при  $x \leq 0.4$  деполимеризация тетраэдрической сетки не имеет места. Однако в интервале  $0.5 \leq x \leq 0.6$  параметр  $\rho_1$  начинает возрастать в связи с переходом к плотной структуре с октаэдрической координацией. Действительно, при  $x = 0.5$   $z(\text{Fe—O}) = 3.5$ ; при  $x = 0.667$   $z(\text{Fe—O}) = 4.0$ , а в чистом FeO  $z(\text{Fe—O}) = 5.8$ . Ближний порядок в FeO аналогичен ближайшему порядку в жидком NaCl.

В работе<sup>170</sup> была проверена адекватность ПТШ для оксидов  $(\text{FeO})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ . Основное условие теории  $z(\text{Si—O}) = 4$  выполняется не для всех ионов кремния, однако числа ионов Si с тремя и пятью соседями  $\text{O}^{2-}$  относительно невелики.

|                  |    |     |    |
|------------------|----|-----|----|
| $z(\text{Si—O})$ | 3  | 4   | 5  |
| $x = 0.8$        | 5  | 35  | 5  |
| 0.667            | 7  | 58  | 6  |
| 0.5              | 5  | 89  | 6  |
| 0.25             | 15 | 105 | 15 |
| 0                | 4  | 75  | 3  |

По числам ионов кислорода  $n_0$ ,  $n_1$ ,  $n_2$  были рассчитаны значения  $\alpha$  и  $K_p$ , а также найдены распределения связанных групп  $\text{Si}_m\text{O}_n$  (табл. 7).<sup>170</sup>

Из распределения связанных групп видно, что при  $x \leq 0.5$  полимеризация системы практически полная. Кольцевые анионы в моделях не обнаружены.

Приведенные в табл. 7 «константы полимеризации»  $K_p$  зависят от концентрации FeO, причем с ростом  $x$  они увеличиваются (как и в системе  $\text{Na}_2\text{O—SiO}_2$ ). Этот рост не согласуется с моделью идеального полимерного раствора. Значения  $K_p$ , полученные в разных работах, приведены в статье<sup>177</sup>. Ближе всего к данным<sup>170</sup> значение 0.08 при 1573 К,<sup>178</sup> но большинство констант  $K_p$ , найденных подгонкой к термодинамической активности компонентов, лежит в интервале 0.7–2.0. Как и в случае силикатов натрия, эти константы полимеризации являются эффективными параметрами и не описывают реальную структуру. Величины  $K_{11}$  также сильно зависят от состава.

Результаты моделирования оксидов  $(\text{FeO})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  показывают, что при  $x \leq 0.5$  эта система практически полностью полимеризована в пространственную кремнекислородную сетку.<sup>170</sup> Рыхлая структура с низкими средними к.ч. здесь сохраняется. Предположение о преобладании в интервале  $0.2 \leq x \leq 0.5$  линейных и кольцевых анионов<sup>179</sup> не подтвердилось. Относительно слабая зависимость  $K_p$  от концентрации согласуется с теорией ассоциированного идеального раствора. В термодинамическом отношении система FeO— $\text{SiO}_2$  близка к идеальной. Расчетная активность FeO при  $x \geq 0.667$  неплохо согласуется с экспериментальными данными. Следовательно, модель ПТШ правильно отражает некоторые существенные черты структуры расплавов и стекол FeO— $\text{SiO}_2$  при  $x \geq 0.5$ . Однако при меньших  $x$  эта модель уже неадекватна из-за практически полной полимеризации рассматриваемой системы.

В работе<sup>180</sup> для расплавов FeO— $\text{SiO}_2$  приведены рассчитанные разными авторами доли частиц кислорода, присутствующих в виде «свободных ионов»  $\text{O}^{2-}$  или включенных в группы  $\text{SiO}_4^{4-}$ . Результаты компьютерного моделирования хорошо согласуются с данными расчетов авторов работы<sup>181</sup>. Для других систем (например, для силикатов натрия) такое согласие не наблюдается.

Следует иметь в виду, что трактовка полимеризации в работе<sup>170</sup> является чисто структурной, поскольку не предполагает установления валентных связей и обусловлена совокупностью кулоновских сил и сил отталкивания ионных оболочек. Поэтому причина полимеризации в ионных моделях решительно отличается от той, которая заложена в ПТШ. Согласие результатов моделирования с выводами ПТШ при  $x > 0.5$  обусловлено, видимо, тем, что адекватность ПТШ определяется непосредственно структурой системы, а не типом связи, обуславливающим эту структуру.

Аналогичное исследование структуры и свойств оксидов  $(\text{CaO})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  при 2000 К проведено в работе<sup>65</sup>. Метасили-

Таблица 7. Характеристики моделей оксидов  $(\text{FeO})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ .

| $x$   | $\alpha$ | $K_p$   | $K_{11}$ | Связные группы                   | $X(\text{O}^{2-})$ |
|-------|----------|---------|----------|----------------------------------|--------------------|
| 0.8   | 0.19     | 0.085   | 3.3      | $1^{162}3^{34}1$                 | 0.79               |
| 0.667 | 0.34     | 0.072   | 0.68     | $1^{152}3^{32}6^{19}12^{11}17^1$ | 0.68               |
| 0.5   | 0.56     | 0.039   | —        | $1^41^{95}1$                     | (0.78)             |
| 0.25  | 0.82     | (0.025) | —        | $135^1$                          | (0.5)              |

Примечание. В скобках указаны значения с низкой точностью.

кат ( $x = 0.5$ ) образуется из простых жидких оксидов с уменьшением объема на  $\sim 5\%$ . Изменение энергии при образовании метасиликата равно  $-4.8 \pm 20$  кДж·моль $^{-1}$ ; экспериментальное значение  $-40$  кДж·моль $^{-1}$ . Согласие модельных характеристик с экспериментальными результатами<sup>51,141</sup> по координатам пиков ППКФ и по величине к.ч. достигнуто неплохое. Большинство ионов  $\text{Ca}^{2+}$  имеет по 5–6 соседей — ионов кислорода, однако встречаются пары  $\text{Ca}—\text{O}$  с к.ч. от 3 до 9.

Добавление  $\text{CaO}$  к  $\text{SiO}_2$  приводит к линейному росту  $\rho_1$  вплоть до  $\rho_1 = 1.00$  при  $x = 0.5$ . Добавление же  $\text{FeO}$  вначале почти не изменяет  $\rho_1$ . Меньший по размерам ион  $\text{Fe}^{2+}$  слабее деформирует сетчатую структуру, чем ион  $\text{Ca}^{2+}$ . Однако при  $x \geq 0.65$  разница между структурами этих силикатов уже невелика.

Для анализа структуры моделей  $\text{CaO}—\text{SiO}_2$  была применена ПТШ.<sup>65</sup> Разница между системами  $\text{FeO}—\text{SiO}_2$  и  $\text{CaO}—\text{SiO}_2$  в отношении степени полимеризации  $\alpha$ , константы полимеризации  $K_p$  и распределения связанных групп невелика. При  $x \leq 0.5$  полимеризация и здесь практически полная. Между тем в системе  $\text{CaO}—\text{SiO}_2$  отклонения от идеальности отрицательны и довольно велики. Подгонка активности в рамках ПТШ по разным вариантам приводит к величине  $K_p \approx 0.0016–0.0045$ .<sup>177</sup> Расхождение между этими (эффективными)  $K_p$  и найденными при анализе структуры обусловлено неадекватностью идеального варианта ПТШ и, возможно, недостаточным размером моделей.

В работах<sup>137–139</sup> построена серия моделей оксидов  $2\text{MO} \cdot \text{SiO}_2$  с потенциалами Борна–Майера ( $B_{13} = 1441.4–8885.1$  эВ). Построены еще две гипотетические модели с  $B_{13} = 500$  и  $800$  эВ.<sup>136</sup> Каждая модель содержала 497 ионов. Рисунок 9 иллюстрирует некоторые свойства моделей этих оксидов. Мольный объем зависит от  $B_{13}$  немонотонно, проходя через минимум вблизи  $B_{13} = 800–1000$  эВ. Мольный объем простых оксидов  $\text{MO}$  зависит от  $B_{13}$  примерно так же. Увеличение объема при  $B_{13} < 800$  эВ указывает на резкое разрыхление структуры оксида. Межчастичные расстояния  $r_1(\text{M}—\text{O})$  для моделей плавно возрастают с увеличением  $B_{13}$ . Переход от чистого  $\text{MO}$  к силикату мало влияет на  $r_1(\text{M}—\text{O})$ . То же самое относится и к к.ч. пар  $\text{M}—\text{O}$ . При  $B_{13} = 500$  эВ в ортосиликате  $z(\text{M}—\text{O}) = 2.00$ , что указывает на наличие цепочечных элементов структуры. При  $B_{13} = 800$   $z(\text{M}—\text{O}) = 3.3$ , т.е. в структуре должны преобладать тригональные элементы. У простых оксидов  $\text{MO}$  к.ч. пар  $\text{M}—\text{O}$  при этих  $B_{13}$  равны соответственно 2.0 и 3.5 (см. выше). Следовательно, строение первых координационных сфер вокруг ионов  $\text{M}^{2+}$  в ортосиликате и простом оксиде одинаково. Добавление  $\text{SiO}_2$  немного уширяет распределение углов  $\text{O}—\text{M}—\text{O}$ , т.е. разупорядочивает структуру оксида.

Отметим, что в ортосиликате магния расстояние  $\text{Mg}—\text{O}$  «ведет себя» аномально.<sup>139</sup> Это расстояние для модели при  $2000$  К ( $196$  пм) заметно меньше экспериментального значения ( $208–216$  пм). Ниже экспериментальных данных ( $4.7–5.0$ ) и к.ч. пар  $\text{Mg}—\text{O}$  для модели (3.7). Параметр отталкивания для пар  $\text{Mg}—\text{O}$  был найден по сжимаемости кристалла  $\text{MgO}$  и, видимо, требует его корректировка при переходе к некристаллической фазе.

В моделях с  $B_{13} = 3283–8885$  (от силиката кальция до силиката бария) было найдено специфическое расположение пар  $\text{O}—\text{O}$  с максимумами распределения к.ч. этих пар  $\text{O}—\text{O}$  при  $z = 3$  и  $6$ . Причина появления данных максимумов выясняется при рассмотрении пространственной модели.<sup>136</sup> Ионы кремния лежат в почти плоских и параллельных слоях, удаленных один от другого на  $\sim 0.61$  нм. Слою  $\text{Si}^{4+}$  соответствует слой  $\text{SiO}_4^{4-}$ . В центре модели обнаружена фигура, образованная двумя тетраэдрами  $\text{SiO}_4$ , которые соединены общей вершиной и образуют почти правильную тригональную призму  $\text{Si}_2\text{O}_7$ , в центре и в шести вершинах которой находятся ионы кислорода. Центральный ион  $\text{O}^{2-}$  имеет к.ч.  $\text{O}—\text{O}$ , равное 6, а у каждого вершинного иона  $\text{O}^{2-}$  к.ч. пар  $\text{O}—\text{O}$  равно 3. Отношение чисел частиц с к.ч. 3 и 6 равно 6. Аналогичное упорядочение ионов  $\text{O}^{2-}$  обнаружено также в моделях оксидов  $\text{MO} \cdot 2\text{SiO}_2$ .

Итак, для оксидов  $2\text{MO} \cdot \text{SiO}_2$  с большими ионами  $\text{M}$  (типа  $\text{Ba}^{2+}$ ) характерна группировка силикатных тетраэдров в правильные тригональные призмы  $\text{Si}_2\text{O}_7$  с приблизительно слоистым расположением тетраэдров. Пространство между слоями мало заполнено. Там располагаются ионы  $\text{M}$  и часть ионов  $\text{O}$ . Некоторое количество ионов  $\text{M}$  находится в слоях. Здесь также наблюдаются крупные поры, находящиеся между слоями тетраэдров и имеющие радиус  $\sim 0.44$  нм (без учета размеров ионов). Уменьшение размеров ионов  $\text{M}$  приводит к усилению их взаимодействия с кислородом. В результате ионы  $\text{M}$  начинают выступать в роли мостиков между тетраэдрами  $\text{SiO}_4^{4-}$ , а также между тетраэдрами и ионами кислорода. При этом структура разупорядочивается и становится более рыхлой. Это видно и по зависимости топологических параметров  $\rho_1$  и  $s$  от  $B_{13}$  (см. рис. 9). Анализ распределения связанных групп показывает, что с ростом  $B_{13}$  число мономеров увеличивается, а размер крупных связанных групп уменьшается.

В работе<sup>162</sup> построена серия МД-моделей системы  $(\text{MnO})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  с потенциалами (1). Теплота образования для моделей оказалась отрицательной при  $x > 0.4$  и положительной в области, богатой кремнеземом. Это соответствует факту расслоения жидкой фазы в данной системе. Причина перемены знака  $\Delta H_{\text{обр}}$  заключается в сильном воздействии небольших ионов  $\text{Mn}^{2+}$  на структуру кремнекислородной сетки. Чем меньше размер ионов  $\text{M}^{2+}$ , тем сильнее они

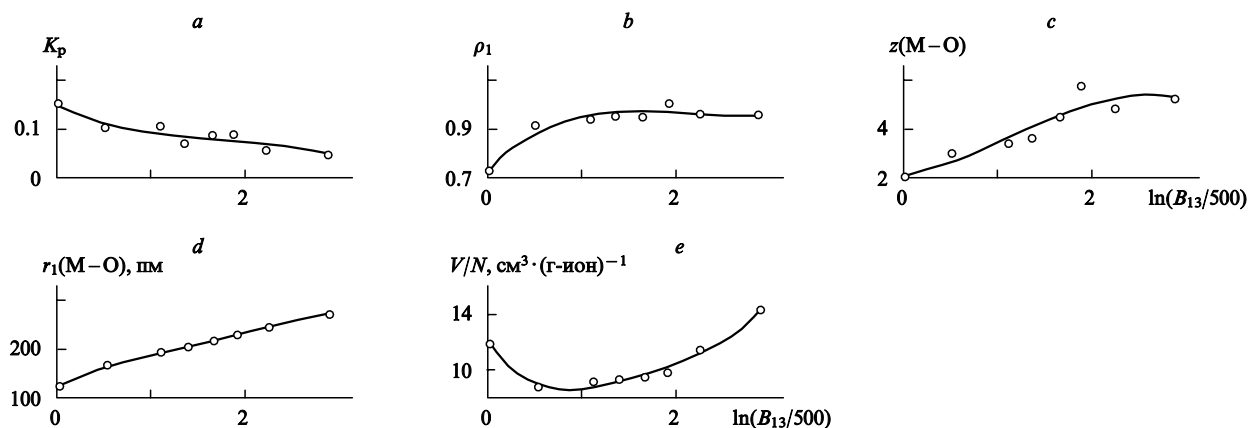


Рис. 9. Свойства моделей некристаллических оксидов  $2\text{MO} \cdot \text{SiO}_2$  при  $2000$  К.

искажают сетку и повышают энергию системы, что приводит к расширению области расслоения жидкой фазы двойной системы  $\text{MO}-\text{SiO}_2$ .<sup>162</sup>

В работе<sup>136</sup> проверена применимость ПТШ к ортосиликатам при различных значениях  $B_{13}$ . При увеличении  $B_{13}$  от 500 до 8885 эВ величина  $K_p$  убывает в три раза (см. рис. 9). Рассчитанные по термодинамической активности оксида  $\text{MO}$  значения  $K_p$  (эффективные) изменяются в гораздо больших пределах: от 1.0 в силикатах железа до  $3.10^{-4}$  в силикатах бария.<sup>182</sup> Расхождение со структурными данными связано с неидеальностью растворов.

При расчете изменения конфигурационной энтропии при движении по гомологическому ряду  $2\text{MO} \cdot \text{SiO}_2$  установлено, что переход к  $B_{13} < 1441.4$  эВ приводит к уменьшению энтропии.<sup>136</sup> При увеличении параметра  $B_{13}$  в интервале 1441–1900 эВ энтропия проходит через пологий максимум и далее изменяется относительно слабо. Аналогично ведет себя и энтропия простых оксидов  $\text{MO}$  (см. рис. 4).

Изменения энергии Гиббса при образовании ортосиликата из простых оксидов положительны при  $B_{13} \leq 1441$  эВ. Это указывает на неустойчивость сложного оксида по отношению к распаду на две фазы. Действительно, в системах  $\text{BeO}-\text{SiO}_2$  и  $\text{MgO}-\text{SiO}_2$  при 2000 К область однофазной жидкости очень узка. В системе  $\text{FeO}-\text{SiO}_2$  ( $B_{13} = 1900$  эВ) эта область оказывается уже гораздо шире.

Методом МД построена модель аморфного  $\text{ZnO} \cdot 3\text{SiO}_2$  с потенциалами БМХ.<sup>183</sup> Модель содержала 264 иона  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{O}^{2-}$  в кубе с длиной ребра 15.38 нм (плотность  $2.87 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ ). Сначала моделировали повышение температуры в системе до 10000 К и затем ее постепенное понижение до 300 К за время  $\sim 30$  пс. В итоге первые пики ППКФ для пар  $\text{Si}-\text{O}$  и  $\text{Si}-\text{Si}$  оказались изолированными; расстояния  $\text{Si}-\text{O}$ ,  $\text{Si}-\text{Si}$  и  $\text{Zn}-\text{O}$  были равны соответственно 162, 318 и 198 пм. Среднее к.ч. пар  $\text{Zn}-\text{O}$  оценено (не слишком уверенно) значением 4.41, причем в распределении к.ч. преобладали координации 4 и 5, что согласуется с дифракционными данными. Для ионов цинка с к.ч. 4.0 среднее расстояние  $\text{Zn}-\text{O}$  равно 197 пм, а с к.ч. 6.0 — 204 пм. По виду ППКФ для пар  $\text{O}-\text{O}$  сделан вывод, что в оксиде встречается сочленение тетраэдров  $\text{SiO}_4$  по ребру. В этом случае к.ч. соответствующих ионов кремния равно 5; это приводит к низкому значению угла  $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$  ( $89^\circ$ ). Большинство ионов кислорода, соседних с ионом цинка, имели по 3 соседа. В целом расположение частиц в модели оказалось похоже на их расположение в моноклинном кристалле  $\text{ZnSiO}_3$  типа пироксена. Данные метода МД показывают, что цинк не может полностью заместить кремний в сетке и разрушает силикатный каркас.

## в. Модели систем $\text{M}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Расплавы  $(\text{B}_2\text{O}_3)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  хорошо стеклуются, а оксиды  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  стеклуются при  $x < 0.65$ . Из рассматриваемых систем экспериментально исследована лишь структура стекол  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  (см.<sup>184</sup>). Было установлено, что при  $x = 0.061-0.469$  координата первого пика СПКФ монотонно увеличивается от 162 до 179 пм с ростом  $x$ . Поскольку этот пик образован в результате наложения вкладов от пар  $\text{M}-\text{O}$  и  $\text{Si}-\text{O}$ , а расстояние  $r_1(\text{Si}-\text{O}) = 161-162$  пм, то можно оценить расстояние  $\text{M}-\text{O}$  значением 199 пм. Расстояние  $\text{O}-\text{O}$  равно 260 пм.

Обычно считают, что амфотерный оксид  $\text{Al}_2\text{O}_3$  может играть роль как модификатора, так и сеткообразователя, т.е. частицы алюминия могут как располагаться в пространстве между тетраэдрами  $\text{SiO}_4^{4-}$ , так и замещать кремний в кремнекислородной сетке. Для пар  $\text{Al}-\text{O}$  к.ч. принимают равным 4 или 6.

Опубликованы работы по компьютерному моделированию оксидов систем  $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,<sup>64</sup>  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,<sup>66</sup>  $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,<sup>104</sup> а также ряда  $\text{M}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (см.<sup>185, 186</sup>). В этих

работах применялись потенциалы (1), параметры потенциалов брались по результатам моделирования чистых оксидов  $\text{M}_2\text{O}_3$ . Кулоновское взаимодействие учитывали по Эвальду — Ансену.<sup>39</sup> Каждая модель содержала  $\sim 500$  ионов в основном кубе.

Было показано, что мольный объем оксидов  $(\text{B}_2\text{O}_3)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  сильно уменьшается при образовании сложного оксида из простых некристаллических (на 12% при  $x = 0.667$ ). Энергия образования сложных оксидов оказалась очень маленькой при  $x \geq 0.7$ , а при меньших  $x$  и  $T = 0$  К она положительна и достигает значения  $42 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , но при 2000 К эта энергия отрицательна. Следовательно, при понижении температуры оксиды становятся менее устойчивыми в термодинамическом отношении.

Первые пики СПКФ расщеплены на два очень узких субпика, являющихся вкладами от пар  $\text{B}-\text{O}$  и  $\text{Si}-\text{O}$ . С увеличением  $x$  высота левого субпика (при 134–139 пм) растет, а правого (при 161–162 пм) — убывает. Большинство ионов  $\text{B}$  имеет по 3 соседа  $\text{O}$ , а ионы  $\text{Si}$  — по 4 соседа  $\text{O}$ . Пространственные расположения соседей вокруг ионов бора и кремния почти не зависят друг от друга. Структура всех оксидов рыхлая, а параметр  $\rho_1$  возрастает от 0.79–0.83 в  $\text{B}_2\text{O}_3$  до 0.93 в  $\text{SiO}_2$  (с небольшим минимумом при  $x = 0.5$ ). В работе<sup>64</sup> сделан вывод, что оксиды  $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  являются сополимерами двух полимеров  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , причем сочленение групп  $\text{BO}_3^{3-}$  и  $\text{SiO}_4^{4-}$  происходит общими вершинами в результате случайного сочетания двух фигур.

Модели оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  при 0 и 2000 К построены методами НСР и МД.<sup>66</sup> Каждая модель содержала  $\sim 500$  ионов. Использовались потенциалы (1). При 0 К увеличение мольного объема в процессе образования сложного оксида из простых достигает 10% при  $x = 0.5$ , а  $\Delta E_{\text{обр}}$  при  $x = 0.2-0.667$  составляет 70–100  $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Таким образом, в этой системе наблюдаются положительные отклонения от идеальности. Малые добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  к  $\text{SiO}_2$  приводят к резкому увеличению энергии, и аморфная фаза при 0 К оказывается термодинамически неустойчивой. При переходе к температуре 2000 К положительные  $\Delta V_{\text{обр}}$  сохраняются, но знак  $\Delta E_{\text{обр}}$  меняется, т.е. жидкие оксиды образуются из простых с выделением теплоты. Экспериментальные значения  $\Delta E_{\text{обр}}$  очень малы (порядка нескольких килоджоулей на моль).

В моделях доминируют ионы  $\text{Al}$  с  $z(\text{Al}-\text{O}) = 4$ ; их доля возрастает от 51% при  $x = 1.0$  до 76% при  $x = 0.2$ . Эти значения согласуются с оценками вязкости расплавов. Уменьшение  $x$  благоприятствует переходу ионов  $\text{Al}^{3+}$  в координацию с к.ч. 4 и их включению в тетраэдрическую сетку. Поэтому для  $x < 0.4$  величина  $\rho_1$  почти не меняется. Координационное число, равное 6, встречается редко ( $< 6\%$ ). Наиболее часто после к.ч. 4 встречается значение 5. Показано,<sup>66</sup> что ПТШ применима к оксидам  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  с учетом включения ионов алюминия в сетку. Константа  $K_p$  изменяется от 0.21 ( $x = 1$ ) до 0.15 ( $x = 0.2$ ).

## 2. Моделирование боратных систем

Результаты моделирования ионных стекол  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  методом МД опубликованы в статье<sup>84</sup>. Добавление оксида натрия приводит к увеличению к.ч.  $\text{B}-\text{O}$  от 3 до 4, добавленные ионы натрия располагаются в близлежащих порах структуры. Изменение к.ч. бора подтверждают и данные ЯМР.<sup>187</sup>

В работе<sup>188</sup> методом рассеяния рентгеновских лучей исследована структура и построены МД-модели стекол  $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}$  с 0, 10 и 20%  $\text{Li}_2\text{O}$ . Использовали потенциалы (1). Модели содержали от 1656 до 1728 ионов в основном кубе. Оказалось, что расстояние  $\text{B}-\text{B}$  и  $\text{Li}-\text{O}$  не зависят от концентрации, а структура состоит из случайно соединенных групп  $\text{BO}_3$  и  $\text{BO}_4$ . Ионы  $\text{Li}^+$  слабо связаны с ионами бора и находятся преимущественно в порах борокислородной сетки.

Были рассчитаны колебательные спектры стекол. Они похожи на спектры ИК-поглощения, но не согласуются со спектрами КР.

Модели  $B_2O_3$  и  $Na_2O \cdot 2B_2O_3$  построены методом МД с использованием ионно-ковалентного потенциала.<sup>189</sup> Для всех пар частиц был применен парный потенциал Борна–Майера (1), для троек  $O-B-O$  и  $O-B-B$  дополнительно использовался трехчастичный потенциал. Для оксида  $Na_2O \cdot 2B_2O_3$  получено  $z(B-O) = 3.4$ , что согласуется с результатом для бората лития.<sup>188</sup>

Методом рассеяния рентгеновских лучей на малые углы удалось обнаружить в щелочных боратах неоднородности структуры в нанометровом масштабе как в жидком, так и в стеклообразном состояниях.<sup>82</sup> Для обнаружения этого эффекта методом МД необходимо значительно увеличить размеры моделей.

Моделирование процесса кристаллизации жидкого  $2MgO \cdot B_2O_3$  методом МК проведено авторами работы<sup>190</sup>.

### 3. Моделирование фосфатных и ванадатных систем

Методом рентгеновской дифракции исследована структура метафосфатных стекол, содержащих Zn, Mg, Ca, Sr, Ba, Na.<sup>191</sup> Найдены следующие значения к.ч. для пар  $M-O$ :

| M        | Zn  | Mg  | Ca  | Sr  | Ba  | Na  |
|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $z(M-O)$ | 4.1 | 4.6 | 6.8 | 7.0 | 7.8 | 5.7 |

Для Ca, Sr, Ba и Na значения к.ч. близки к значениям к.ч. в кристаллах, а для Zn и Mg к.ч. «ведут себя» аномально.

В работе<sup>117</sup> методом МД построены модели оксидов  $(CaO)_x(P_2O_5)_{1-x}$  при  $x = 0.8, 0.667, 0.5, 0.333, 0.2$  с потенциалами Борна–Майера (1) и зарядом ионов фосфора +5. Кулоновское взаимодействие учитывали по Эвальду–Ансену.<sup>39</sup> Такие характеристики метафосфата, как  $r_1(P-O) = 155$  пм и мольный объем  $8.40 \text{ см}^3 \cdot (\text{г-ион})^{-1}$ , удалось получить почти точно. Значения  $\Delta E_{\text{обр}}$  достигали  $-66 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Они чрезвычайно малы по сравнению с мольными энергиями оксидов (от  $-3405$  для CaO до  $-36930 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  для  $P_2O_5$  при 2000 К), однако велики по сравнению с  $RT = 16.6 \text{ кДж} \cdot (\text{г-ион})^{-1}$ . Поэтому следует ожидать отрицательных отклонений от идеальности. Однако изменение объема системы при образовании одного моля сложного оксида из простых всюду положительно и для метафосфата при 2000 К составляет  $5.26 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Расчетная СПКФ для рентгеновского излучения имеет всего три различимых максимума. Первый образован парами  $P-O$ , второй — наложением пиков от пар  $Ca-O$  и  $O-O$ , а третий — наложением пиков от пар  $Ca-Ca$ ,  $Ca-P$  и  $P-O$ . Поэтому расшифровка реальных дифракционных результатов для данного оксида была бы невозможной. Расстояние  $r_1(P-O)$  немного зависит от концентрации CaO (от 150 пм при  $x = 0.80$  до 159 пм при  $x = 0$ ). Для метафосфата  $r_1(P-O) = 153-156$  пм. Для ионов фосфора с  $z(P-O) = 5$  расстояние  $P-O$  немного больше, чем для ионов с  $z(P-O) = 4$ .

Ниже приведены распределения к.ч. для пар  $P-O$ :

| $z(P-O)$  | 4  | 5   | 6  |
|-----------|----|-----|----|
| $x = 0.8$ | 33 | 31  | 2  |
| 0.667     | 40 | 46  | 4  |
| 0.5       | 30 | 71  | 9  |
| 0.333     | 18 | 94  | 12 |
| 0.0       | 19 | 105 | 18 |

При  $x = 0.8$  преобладает (50%) тетраэдрическая координация ионов фосфора; с увеличением  $x$  максимум распределения смещается к значению  $x = 5$ . В чистом  $P_2O_5$  к.ч. изменяется в пределах от 4 до 6, причем примерно по 13–14% ионов  $P^{5+}$  в оксидах имеют  $z(P-O) = 4$  и 6. Чем

меньше концентрация  $P_2O_5$  в модели фосфата, тем большая доля ионов фосфора имеет  $z(P-O) = 4$ . Дифракционные данные обычно дают для к.ч. пар  $P-O$  величины, близкие к 4 и даже меньше (до 3.8).<sup>192</sup> Следовательно, потенциал Борна–Майера с зарядом иона фосфора +5 не позволяет получить чисто тетраэдрическую координацию ионов фосфора. Этот факт свидетельствует, скорее всего, в пользу существенного вклада ковалентной связи в фосфатах.

Для пар  $Ca-O$  найдены следующие значения к.ч.: 5.6 в чистом CaO, 4.7 при  $x = 0.5$ ; при  $x = 0.333$  к.ч. возрастает до 6.5.<sup>117</sup> Дифракционные данные<sup>193</sup> обнаруживают минимум значений к.ч. при  $x = 0.333$ , которые однако в целом выше на  $\sim 1.5$ . Такое расхождение связано обычно с различием способов вычисления к.ч.

Интересно выглядят распределения к.ч. пар  $O-O$ . Для чистого  $P_2O_5$  это распределение имеет обычный вид — кривая с широким максимумом при к.ч., равном 7. Такая же форма сохраняется и при  $x = 0.333$ , но появляется дополнительный максимум при к.ч., равном 4. Для интервала  $0.500 < x < 0.800$  на распределениях  $z(O-O)$  обнаруживаются два максимума: при  $z(O-O) = 3$  и 6–7. Аналогичный эффект наблюдался ранее для компьютерных моделей сложных оксидов  $2MO \cdot SiO_2$  и  $M_2O \cdot 2SiO_2$  (см. выше). Он объясняется образованием довольно жестких координационных сфер из ионов  $O^{2-}$  вокруг центрального иона металла (типа  $SiO_4^{4-}$ ) и сочленением этих групп между собой общей вершиной. Если  $z(P-O) = 4$ , то в получившемся искаженном тетраэдре каждый ион  $O^{2-}$  имеет трех соседей  $O^{2-}$ , т.е.  $z(O-O) = 3$ . В случае  $z(P-O) = 5$  координационная сфера вокруг иона  $P^{5+}$  имеет вид тригональной бипирамиды, и из пяти ионов  $O^{2-}$  у двух  $z(O-O) = 3$  и у трех  $z(O-O) = 4$ . При сочленении двух групп с  $z(P-O) = 4$  общий ион  $O^{2-}$  имеет  $z(O-O) = 6$ . При сочленении же двух групп с  $z(P-O) = 4$  и 5 или 5 и 5 общий ион  $O^{2-}$  может иметь  $z(O-O)$  от 6 до 8.

При  $x = 0$  в модели почти нет ионов  $O^{2-}$  с  $z(O-O) = 3$ . Следовательно, каждый ион  $O^{2-}$  имеет по два соседа  $P^{5+}$  и является общим для двух групп  $PO_5$ . Это видно из распределения к.ч.  $z(O-P)$ . При  $x = 0.333$  около 20% ионов  $O^{2-}$  имеет  $z(O-P) = 1$  и у этих ионов  $z(O-O) = 3-4$ . Однако ионы  $O^{2-}$  с  $z(O-P) = 2$  должны иметь  $z(O-O) = 4-7$ . Поэтому на распределении  $z(O-O)$  оксида с  $x = 0.333$  и обнаруживаются два пика — невысокий при к.ч., равном 4, и высокий при к.ч., равном 7. При  $x \geq 0.500$  два максимума на распределении  $z(O-O)$  сохраняются, но высота пика при  $z(O-O) = 6$  убывает с ростом  $x$  из-за уменьшения числа ионов  $O^{2-}$ , имеющих по два соседа  $P^{5+}$ .

Распределения азимутальных углов  $O-P-O$  очень широкие при всех составах и не указывают на существование каких-либо специфических конфигураций ионов. Это связано с наличием относительно широких распределений  $z(P-O)$ . С уменьшением  $x$  увеличивается доля крупных связанных групп и при  $x \leq 0.500$  происходит полная полимеризация структуры.

Было проанализировано также наличие кольцевой составляющей структуры. Минимальные кольца с длиной более 8 звеньев не обнаружены. При  $x = 0.800$  не найдено ни одного кольца. С уменьшением  $x$  число колец увеличивается, причем преобладают кольца с 8 и 6 звеньями. Кольца с четырьмя звеньями практически не встречаются из-за повышенной энергии соответствующей пространственной фигуры.

При всех  $x < 0.8$  структуры моделей оксидов являются рыхлыми. Судя по значениям  $\rho_1$  (от 0.96 для  $x = 0.8$  до 0.93 для  $x = 0$ ), оксиды  $CaO-P_2O_5$  должны легко стекловаться при  $x < 0.80$ . В системе  $CaO-P_2O_5$  удается в результате быстрого охлаждения получить стекло при  $x < 0.57$ .<sup>118</sup> Расхождение между указанными границами довольно значительное; оно указывает на наличие дополнительных причин, приводящих к кристаллизации реальных фосфатов кальция в области составов, богатых CaO.

Модель стекла  $\text{AlPO}_4$  (192 частицы в основном кубе) построена методом МД с использованием потенциалов Борна–Майера.<sup>194</sup> Общее время прогона составило 24 пс (2 пс при 20000 К, 2 пс при 10000 К и 20 пс при 1500 К). Установлено, что структура представляет собой сетку тетраэдров  $\text{AlO}_4$  и  $\text{PO}_4$ , соединенных между собой вершинами, как в кремнеземе. Однако часть ионов кислорода не является мостиковыми. Расчетные СПКФ неплохо согласуются с рентгеновскими данными.<sup>195</sup>

| Пара                       | P—O | Al—O | O—O | P—P | Al—P | Al—Al |
|----------------------------|-----|------|-----|-----|------|-------|
| $r_1(ij)$ , пм             |     |      |     |     |      |       |
| расчет                     | 150 | 180  | 245 | 320 | 325  | 330   |
| эксперимент <sup>195</sup> | 160 | 160  | 260 | 310 | 310  | 310   |

Распределения к.ч. таковы:  $z(\text{P—O}) = 4$  (96.7%) и 5 (3.3%),  $z(\text{Al—O}) = 3$  (10%) и 4 (90%). Средний угол  $\text{P—O—P}$  равен  $164^\circ$ . Сетка связей в модели неидеальная, но в целом более упорядочена, чем в кремнеземе. Возможно, структура фосфата алюминия содержит кластеры, соединенные между собой атомом мостикового кислорода.

Модели стекол  $2\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  и  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ , содержащие 407 и 481 ионов в кубе, построены в работе<sup>196</sup>. Использовались потенциалы Борна–Майера. Основными структурными единицами в этих моделях являются тетраэдры  $\text{PO}_4$ , которые могут объединяться в более крупные полимерные группы. В фосфате натрия степень полимеризации и доля длинных цепей меньше, отсутствуют фрагменты с точками ветвления цепей. Ионы натрия и цинка нерегулярным образом заполняют пустоты в сетке тетраэдров. Координационные числа пар  $\text{Na—O}$  лежат в пределах от 3 до 6, а пар  $\text{Zn—O}$  — от 4 до 6.

Авторы работы<sup>197</sup> построили модель метафосфата  $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$  методом МД. Использовались силовые функции (6) (при  $r > 5.5$  нм они полагались равными нулю). Параметры взаимодействия нашли подбором, добиваясь согласия между положениями пиков на рассчитанной для модели и экспериментальной СПКФ.

| Ион        | O      | P     | Pb    |
|------------|--------|-------|-------|
| $r_i$ , пм | 120    | 15    | 99    |
| $Z_i$      | −1.136 | 2.840 | 1.136 |

Кулоновское взаимодействие учитывали приближенно. Модель содержала 630 ионов в основном кубе. Охлаждение от 15000 до 300 К проводили со средней скоростью  $1.23 \cdot 10^{13} \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$ . Окончательная плотность стекла была положена равной фактической ( $4.74 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ ).

Было показано, что в модели кристаллического метафосфата имеются цепи тетраэдров  $\text{PO}_4$ , соединенных вершинами. Цепи связаны между собой ионами  $\text{Pb}^{2+}$ , притягивающимися к немостиковым ионам кислорода. В кристалле встречаются расстояния  $\text{P—O}$ , равные 156 и 146 пм,  $\text{O—O}$  — 235 и 261 пм,  $\text{P—P}$  — 289 и 301 пм и  $\text{Pb—Pb}$  — 382 пм. Для модели стекла первый пик СПКФ пар  $\text{P—O}$  оказался изолированным, с координатой 145 пм и к.ч. 4.0. Это расстояние меньше найденного рентгенографическим методом в аморфном железосвинцовом метафосфате (155–158 пм (см.<sup>198</sup>)) и в никельцинкмедных пирофосфатах (154.3–154.5 пм (см.<sup>192</sup>)), но близко к полученному в работе<sup>199</sup> значению 150 пм (см.<sup>199</sup>). Из распределения азимутальных углов  $\text{O—P—O}$  (от  $95^\circ$  до  $125^\circ$ ) и  $\text{P—O—P}$  (от  $130^\circ$  до  $180^\circ$ ) видно, что ориентация соседних тетраэдров  $\text{PO}_4$  случайная. Соединение тетраэдров по ребру или грани не обнаружено. Найденны следующие межионные расстояния и значения к.ч.:

| Пара           | O—O  | O—Pb | P—Pb | O—P  | P—P  | Pb—Pb |
|----------------|------|------|------|------|------|-------|
| $r_1(ij)$ , пм | 245  | 243  | 371  | 151  | 304  | 390   |
| к.ч.           | 5.82 | 6.94 | 5.50 | 4.00 | 2.00 | 5.00  |

Таким образом, в результате аморфизации заметно изменяются лишь расстояния пар  $\text{P—P}$  и  $\text{Pb—Pb}$ .

При анализе распределения связанных групп в модели обнаружены линейные цепи, содержащие 1–11 тетраэдров  $\text{PO}_4$ , кольца, состоящие из 5–10 тетраэдров и более крупные ассоциаты.<sup>197</sup> Обнаружена также вторичная сетка, образованная ионами свинца, связанными с немостиковыми ионами кислорода.

Методом МК по данным рассеяния нейтронов и ЯМР была построена структурная модель стекла  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ , в которой фосфатная сетка состоит из тетраэдров  $\text{PO}_4$ .<sup>200</sup>

Одной из причин расхождений результатов различных работ по построению моделей некристаллических фосфатов является разный выбор плотности: если полагать ее равной плотности реального стекла, то рассчитываемое значение давления может оказаться резко отрицательным. Поскольку большие расхождения наблюдаются именно для фосфатных систем, это является еще одним свидетельством недостаточной адекватности потенциалов Борна–Майера из-за игнорирования значительного вклада ковалентной связи.

Модели оксидов  $(\text{CaO})_x(\text{V}_2\text{O}_5)_{1-x}$  построены методом МД.<sup>201</sup> Использовали потенциалы Борна–Майера (1), для пар  $\text{V—O}$  приняли  $B_{ij} = 2970$  эВ. Заряды ионов полагались равными +2, +5 и −2. Изменения энергии при образовании сложных оксидов из простых оказались всюду отрицательными и достигали  $-43 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  при  $x = 0.5$ . Расстояния  $\text{V—V}$  и  $\text{V—O}$  для всех составов были почти одинаковыми (350 и 180 пм). Показано, что при увеличении содержания  $\text{CaO}$  наблюдается постепенный переход от рыхлой сетчатой структуры к плотной. При  $x = 0.333$  и 0.5 сетка образуется из кислородных многогранников, сформированных вокруг ионов ванадия и связанных вершинами. Координационное число ионов ванадия при этих составах близко к 5.

#### 4. Моделирование вольфраматных систем

Методами МД и НСР исследованы модели систем  $\text{Na}_2\text{O—WO}_3$  (см.<sup>127</sup>) и  $\text{CaO—WO}_3$  (см.<sup>128</sup>). Использовались потенциалы Борна–Майера (1), параметр  $B(\text{W—O})$  полагался равным 3400 эВ. Были построены модели с 100, 80, 60, 40, 20 и 0 мол. %  $\text{WO}_3$  при 0 и 2000 К. В системе  $\text{Na}_2\text{O—WO}_3$  обнаружено увеличение мольного объема (до 10%) при образовании сложного оксида из простых. Величина  $\Delta E_{\text{обр}}$  для 60%  $\text{Na}_2\text{O}$  и 2000 К составила  $-102 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Было показано, что распределения  $z(\text{W—O})$  довольно узки и центрируются около 6. Среднее значение к.ч. очень слабо зависит от состава (от 5.7 до 6.0). Однако распределение азимутальных углов  $\text{O—W—O}$  довольно широкое ( $90 \pm 10^\circ$ ); следовательно, при преимущественно октаэдрической конфигурации расположения ионов кислорода вокруг вольфрама размыты и для разных ионов вольфрама могут существенно различаться. В целом ионы  $\text{W}^{6+}$  менее жестко формируют свою первую координационную сферу, чем ионы  $\text{Si}^{4+}$  в силикатах.

В чистом  $\text{WO}_3$  и в оксидах с концентрацией  $\text{WO}_3$  свыше 50% почти все ионы кислорода имеют к.ч. 2, т.е. оказываются «мостиковыми» частицами (в терминах ПТШ). При добавлении  $\text{Na}_2\text{O}$  число таких ионов уменьшается, т.е. происходит деполимеризация сетки связей  $\text{W—O}$ . Распределения азимутальных углов  $\text{W—O—W}$  очень широкие, а средние значения убывают с ростом концентрации  $\text{Na}_2\text{O}$  от  $150^\circ$  до  $135^\circ$ . Распределения к.ч. пар  $\text{Na—O}$  широкие; это объясняется тем, что большие по размеру ионы натрия не могут сформировать

ровать вокруг себя стабильную координационную сферу. В топологическом отношении все исследованные модели, содержащие  $\text{WO}_3$ , оказываются рыхлыми со значениями  $r_1$  от 0.98 до 0.96; фактор  $s$  меняется от 1.06 до 1.55.

Для мольного объема системы  $(\text{CaO})_x(\text{WO}_3)_{1-x}$  наблюдаются положительные отклонения от аддитивности (до  $2.35 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$  при  $x = 0.8$ ), а для энергии — отрицательные отклонения (до  $-101 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  при  $x = 0.6$ ), аналогично системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{WO}_3$ . Видимо, такой тип отклонений характерен для систем, в которых заряды катионов разного сорта сильно отличаются. Отрицательных отклонений от идеальности для энергии следовало ожидать, так как в системе  $\text{CaO}-\text{WO}_3$  образуются устойчивые соединения.

Координаты первых пиков ППКФ для пар  $\text{Ca}-\text{W}$ ,  $\text{W}-\text{W}$ ,  $\text{Ca}-\text{O}$ ,  $\text{W}-\text{O}$  очень слабо зависят от концентрации. Для пар разноименно заряженных ионов ( $\text{Ca}-\text{O}$ ,  $\text{W}-\text{O}$ ) это не удивительно, но для пар  $\text{Ca}-\text{W}$  и  $\text{W}-\text{W}$  такое поведение отличается от обычного и может быть объяснено сильным косвенным взаимодействием этих ионов через промежуточные ионы  $\text{O}^{2-}$ . Величина  $r_1(\text{W}-\text{O}) = 177-179 \text{ пм}$  очень близка к своему значению для реальных стекол  $\text{Na}_2\text{O}-\text{WO}_3$  ( $\sim 180 \text{ пм}$ ) и моделей этих оксидов ( $172-180 \text{ пм}$ ). В моделях  $\text{CaO}-\text{WO}_3$  значения  $r_1(\text{W}-\text{O})$  гораздо меньше зависят от концентрации  $\text{WO}_3$ , чем в моделях вольфраматов натрия.

Среднее к.ч. для пар  $\text{Ca}-\text{O}$  заметно убывает с уменьшением  $x$ . Наоборот, для высокозарядных ионов  $\text{W}^{6+}$  среднее  $z(\text{W}-\text{O})$  практически постоянно во всем интервале концентраций и почти точно равно 6. Частицы вольфрама образуют с соседними ионами кислорода довольно устойчивые октаэдрические группы состава  $\text{WO}_6$ . В системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{WO}_3$  при  $2000 \text{ К}$  среднее  $z(\text{W}-\text{O}) = 5.52-5.93$ , т.е. добавки  $\text{Na}_2\text{O}$  более сильно размывают октаэдрическую структуру, чем добавки  $\text{CaO}$ . В правильном октаэдре расстояние  $r_1(\text{O}-\text{O})$  должно быть равно  $\sqrt{2}r_1(\text{W}-\text{O})$ . Это соотношение выполняется почти точно. Распределение азимутальных углов  $\text{O}-\text{W}-\text{O}$  для сложного оксида с  $x = 0.6$  бимодально и наиболее вероятные углы  $\text{O}-\text{W}-\text{O}$  составляют  $\sim 90$  и  $173^\circ$ . Такие углы характерны для немного размытого октаэдра с ионом вольфрама в центре и частицами кислорода в вершинах.

Интересно взглянуть распределения к.ч. для различных пар ионов. Для пар  $\text{W}-\text{O}$  эти распределения очень узки, особенно для оксидов с  $x \geq 0.4$ . При  $x = 0.8$  лишь 2.5 % ионов  $\text{W}$  имеют по пять соседей  $\text{O}$ . При  $x \leq 0.2$  распределение  $z(\text{W}-\text{O})$  немного расширяется и доля «неправильно» координированных ионов вольфрама достигает  $\sim 14\%$ . Распределения  $z(\text{O}-\text{O})$  бимодальны при  $x \leq 0.4$ , а максимумы находятся при значениях к.ч., равных 4 и 8. Значение к.ч. 4 относится к иону кислорода, находящемуся в одной из вершин одиночного октаэдра  $\text{WO}_6$ . Значение к.ч. 8 отвечает иону кислорода, являющемуся общей вершиной двух сочлененных октаэдров. При уменьшении  $x$  от 0.8 до нуля доля ионов кислорода с  $z(\text{W}-\text{O}) = 4$  постепенно уменьшается, и в чистом оксиде  $\text{WO}_3$  таких ионов уже нет. Это обусловлено объединением октаэдров  $\text{WO}_6$  в единую полимерную сеть.

В случае модели оксида  $3\text{CaO} \cdot 2\text{WO}_3$  при  $2000 \text{ К}$  первые пики ППКФ пар  $\text{Ca}-\text{Ca}$ ,  $\text{Ca}-\text{W}$ ,  $\text{Ca}-\text{O}$  и  $\text{O}-\text{O}$  сравнительно невысоки, а для пар  $\text{W}-\text{W}$  и  $\text{W}-\text{O}$  высоты пиков гораздо больше. Для пар  $\text{W}-\text{O}$  такое поведение не удивительно, поскольку оно обусловлено сильным притяжением разноименно заряженных ионов вольфрама и кислорода. Однако для пар  $\text{W}-\text{W}$  такой эффект не наблюдался. Первый пик ППКФ пар  $\text{W}-\text{W}$  почти полностью изолирован, что указывает на сильное упорядочение взаимного расположения ионов вольфрама. Поскольку эти ионы отталкиваются друг от друга, причиной упорядочения может быть лишь их косвенное взаимодействие через промежуточные ионы кислорода. Если расстояние  $\text{W}-\text{O}$  почти точно фиксировано и отрезки, соединяющие ион кислорода с двумя соседними ионами вольфрама, образуют угол, близкий к  $180^\circ$ , то расстояние  $\text{W}-\text{W}$  должно быть почти точно равно

$2r_1(\text{W}-\text{O})$ , т.е.  $354 \text{ пм}$ . Фактическое значение  $r_1(\text{W}-\text{W})$  равно  $358 \text{ пм}$ . Эти данные показывают, что октаэдрические группы  $\text{WO}_6$ , соединенные общей вершиной, упорядочены таким образом, что их пространственные диагонали, проходящие через эту вершину, имеют тенденцию располагаться вдоль одной прямой. Действительно, азимутальные углы  $\text{W}-\text{O}-\text{W}$  в моделях распределены в основном в интервале от  $135$  до  $178^\circ$ , а их среднее значение равно  $151.8 \pm 15.9^\circ$ .

Анализ многогранников Вороного,<sup>43,44</sup> построенных для центральных ионов вольфрама, показывает, что преобладающая доля многогранников (от 92.5% при  $x = 0.8$  до 63% при  $x = 0.2$ ) имеет вид  $0-6-0-0$ , что соответствует кубу — многограннику Вороного для правильного октаэдра (цифры  $0-6-0-0$  обозначают соответственно числа треугольных, четырехугольных и т.д. граней многогранника). В чистом  $\text{WO}_3$  имеется 59 многогранников типа  $0-6-0-0$  и 29 многогранников типа  $1-3-3-0$  (куб с одной срезанной вершиной). В сумме они составляют 70% всех многогранников для рассматриваемой модели. С уменьшением  $x$  объем многогранника (с центральным ионом вольфрама) увеличивается, а ширина распределения объемов возрастает. Так, при  $x = 0.8$  объемы многогранников равны  $5928 \pm 231 \text{ пм}^3$ , а при  $x = 0$  они составляют  $6506 \pm 458$ . При этом убывает степень сферичности многогранников: от 0.511 до 0.488. Средняя площадь грани зависит от концентрации  $x$  очень слабо, но ширина распределения площадей граней растет с уменьшением  $x$ . Следовательно, с ростом концентрации  $\text{WO}_3$  форма многогранников Вороного, построенных вокруг ионов вольфрама, становится все более разупорядоченной.

Исследование «полимеризации» в оксидах  $\text{CaO}-\text{WO}_3$  было проведено также путем анализа связанных групп  $\text{W}_m\text{O}_n$ . Соединенными считались такие ионы вольфрама, которые имели общий соседний ион кислорода на расстоянии не более  $200 \text{ пм}$ . При таком расстоянии  $z(\text{W}-\text{O}) \approx 6.0$ , и, кроме того, еще не обнаружены пары соседей  $\text{O}-\text{O}$ , т.е. соседями ионов кислорода могут быть только ионы вольфрама. В моделях были обнаружены следующие связанные группы:

| $x$    | 0.8                | 0.6             | 0.4    | 0.2     | 0.0     |
|--------|--------------------|-----------------|--------|---------|---------|
| Группа | $1^5 2^3 5^5 18^1$ | $1^7 12^1 51^1$ | $93^1$ | $108^1$ | $125^1$ |

Запись  $1^5 2^3 \dots$  означает, что в модели найдено пять мономеров  $\text{WO}_6^{6-}$ , три димера  $\text{W}_2\text{O}_{11}^{10-}$  и т.д. При  $x \leq 0.4$  наблюдается полная полимеризация, а при  $x = 0.6$  и  $0.8$  есть отдельные мономеры, окруженные лишь матрицей  $\text{CaO}$ . Примерно так же ведут себя модели оксидов  $\text{Na}_2\text{O}-\text{WO}_3$ .

При  $x = 0.8$  в модели было обнаружено всего одно кольцо из восьми звеньев. По распределению связанных групп видно, что это кольцо является частью связанной группы, содержащей 18 ионов вольфрама. При  $x = 0.6$  обнаружено 21 кольцо, которые включают примерно 60 ионов вольфрама. Поскольку в модели было всего 70 ионов вольфрама, то большинство из них включилось в кольца. Сравнение с распределением связанных групп показывает, что эти кольца не изолированы друг от друга, а входят в две группы  $12^1$  и  $51^1$ . Попытки учесть все эти запутанные конфигурации «полианионов» привели бы к чрезвычайному усложнению полимерной теории.

Наконец, все кольца, найденные в каждой модели оксидов с  $x \leq 0.4$ , принадлежат к одной связанной группе, объединяющей все ионы вольфрама данного оксида, поскольку при таких концентрациях оксиды полностью полимеризованы.

## 5. Моделирование других двойных оксидных систем

В работах<sup>202,203</sup> методами МД и НСР были построены модели двойной системы  $(\text{CaO})_x(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{1-x}$  и оксидов ряда  $\text{CaO} \cdot \text{M}_2\text{O}_3$ . Применяли потенциалы Борна–Майера (1). В системе  $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  при  $2000 \text{ К}$  изменение мольного объема при образовании сложного оксида оказалось невелико, оно

положительно при  $x = 0.5 - 0.7$  и отрицательно при  $x = 0.333$ . Величина  $\Delta E_{\text{обр}}$  не превышает  $45 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Судя по теплотам образования, оксиды этой системы близки к идеальным. При 0 К величины  $\Delta E_{\text{обр}}$  положительны и оксиды должны быть склонны к распаду. Показано, что ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  формируют свои первые координационные сферы почти независимо от значения  $x$ . Среднее к.ч. пар  $\text{Ca}-\text{O}$  равно  $5.0 - 5.2$ , а  $z(\text{Fe}-\text{O}) = 4.7 - 5.3$ . Топологические характеристики всех оксидов свидетельствуют об их плотной структуре.

В работе<sup>203</sup> построены модели оксидов ряда  $\text{CaO} \cdot \text{M}_2\text{O}_3$  при 2000 К. Параметр  $B_{23}$  (обозначения атомов: 1 — Ca, 2 — M, 3 — O) для пары M—O потенциала (1) изменялся в пределах 800–5000 эВ. Было показано, что мольный объем оксидов имеет минимум при  $B_{23} = 1480$  эВ, что отвечает системе  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Координационное число пар  $\text{Ca}-\text{O}$  всюду близко к 6, а  $z(\text{M}-\text{O})$  монотонно возрастает от 3.3 ( $B_{23} = 800$  эВ) до 5.9 ( $B_{23} = 5000$ ). При  $B_{23} = 1470$  эВ большинство ионов  $\text{M}^{3+}$  приобретает по 4 соседа  $\text{O}^{2-}$ , и преобладает искаженная тетраэдрическая упаковка. При больших значениях  $B_{23}$  структура становится плотной. При увеличении  $B_{23}$  от 800 до 2453 эВ конфигурационная энтропия оксидов немного увеличивается, а далее снова незначительно уменьшается. При уменьшении размера иона  $\text{M}^{3+}$  отрицательные отклонения от идеальности (в термодинамическом плане) возрастают.

В работе<sup>105</sup> методами МД и НСР построены модели оксидов системы  $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  с 0, 25, 50, 75 и 100 мол.% FeO при 0 и 2000 К. Изменение мольного объема при образовании сложных оксидов из простых оказалось положительным (до  $4.3 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ); значения  $\Delta E_{\text{обр}}$  были также положительны и не превосходили  $27 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Установлено, что для расплавов и стекол при изменении концентрации FeO строение координационных сфер у ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  не меняется. Топологический параметр  $\rho_1$  имеет при 60% FeO минимум (1.02), что указывает на небольшую рыхлость структур этих оксидов. Данные компьютерного моделирования<sup>105</sup> позволили оценить равновесные давления кислорода над оксидами  $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ . При этом удалось правильно предсказать разложение магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при нагревании, однако точность расчета температуры разложения оказалась невелика.

Растворы кислорода в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при температурах 0 и 2000 К изучены методами МД и НСР.<sup>106</sup> Чтобы установить наиболее выгодную форму существования частиц кислорода в растворах, рассматривали растворы атомарного кислорода ( $\text{O}^0$ ), а также ионов  $\text{O}^-$  и  $\text{O}^{2-}$ . При этом учитывалась возможная реакция в оксиде  $2\text{O}^- = \text{O}^0 + \text{O}^{2-}$ , т.е. полагалось, что при растворении  $\text{O}_2$  в оксиде, диссоциирующего по схеме  $\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}^0$ , должно увеличиваться число ионов  $\text{O}^-$  и уменьшаться число ионов  $\text{O}^{2-}$ . Заряды ионов железа при этом не меняются. Теплота растворения ( $\Delta H$ ) кислорода в форме  $\text{O}^0$  оценена в  $\sim 1000 \text{ кДж} \cdot (\text{моль } \text{O}_2)^{-1}$  при 0 К и  $768 \text{ кДж} \cdot (\text{моль } \text{O}_2)^{-1}$  при 2000 К. Теплота же растворения в форме  $\text{O}^-$  составила  $428 \text{ кДж} \cdot (\text{моль } \text{O}_2)^{-1}$ . Поэтому предпочтительной оказывается форма  $\text{O}^-$ . Растворимость  $\text{O}_2$  при 1700 К можно описать выражением  $X(\text{O}^-) = 1.3 \cdot 10^{-10} p_{\text{O}_2}^{1/4}$ , где  $X$  — ионная доля  $\text{O}^-$  в оксиде и  $p_{\text{O}_2}$  — парциальное давление кислорода, выраженное в атм. С понижением температуры растворимость быстро уменьшается.

## VII. Моделирование многокомпонентных систем

Методом ЯМР обнаружено,<sup>204</sup> что в многокомпонентных силикатных стеклах ионы алюминия присутствуют в тетраэдрической координации при любом содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а среди соседей кремния имеются один или два концевых иона кислорода. Координационное число пар B—O преимущественно равно 4. В свинцовофторсиликатном стекле кремний всегда имеет два соседних концевых иона кислорода.

Методом МД были исследованы некоторые сложные оксиды систем  $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  и  $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ .<sup>84, 205, 206</sup> Показано, что введение ионов  $\text{Na}^+$  приводит к разрыву связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ; ионы  $\text{Na}^+$  размещаются в полостях между тремя-восемью несвязывающими ионами кислорода. Образуются короткие кольца и увеличивается число ионов кремния с пятью соседями — атомами кислорода. При увеличении объема или температуры ионы кремния с  $z(\text{Si}-\text{O}) = 5$  исчезают.

Методом МД исследован «полищелочной эффект» в силикатных стеклах, связанный со взаимным влиянием ионов различных щелочных металлов друг на друга.<sup>207</sup> Расчетные значения электропроводности стекол отражают наличие этого эффекта (минимум на кривой зависимости проводимости от состава). При повышении температуры этот эффект ослабляется из-за облегчения релаксации анионов. Установлено наличие предпочтительных путей диффузии ионов щелочных металлов в силикатных стеклах. Обзор данных по применению ЯМР к исследованию структуры щелочных силикатов и алюмосиликатов, в том числе анализ полищелочного эффекта приведен в работе<sup>208</sup>. Перенос ионов щелочных металлов изучали также авторы статьи<sup>209</sup>.

Модели алюмосиликатов  $7\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $5\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  и  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  при 400 К были построены методом МД.<sup>210</sup> Сравнение значений к.ч., рассчитанных по форме ППКФ и по характеристикам многогранников Вороного, показал, что для всех пар, кроме  $\text{Ca}-\text{O}$ , согласие оказалось хорошим. Расхождения для пар  $\text{Ca}-\text{O}$  были связаны с образованием кластеров примесных ионов вокруг анионов кислорода. В работе<sup>211</sup> методами рентгеновской дифракции и МД исследована структура алюмосиликатов  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  и  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ . Установлено, что структура включает каркас из связанных тетраэдров  $\text{SiO}_4$  и  $\text{AlO}_4$  и ионы  $\text{Ca}^{2+}$ . Каркас содержит 4- и 6-членные кольца, а разупорядочение обусловлено наличием дефектов структуры в виде 3- и 5-членных колец.

Серию моделей (1300 атомов в основном кубе) расплавов 10 различных составов системы  $\text{NaAlSiO}_4-\text{SiO}_2$  при температурах 2500–4500 К и давлениях 2–5 ГПа построили методом МД авторы работы<sup>212</sup>. Длительность прогонов составляла 0.1 нс. Кулоновское взаимодействие учитывали по Эвальду. Оказалось, что свыше 90% ионов кремния и алюминия имеют к.ч. 4.0 и свыше 90% ионов кислорода имеют по два соседа-катиона. Этот результат мало зависит от давления и температуры. Было установлено, что координация T—T (T = Al или Si) сильнее зависит от состава, чем координация T—O. При числе ионов более 1000 коэффициенты самодиффузии и электропроводность перестают зависеть от размеров модели; при  $N = 400 - 600$  эти свойства завышаются на 10–100%. Обрыв сумм Эвальда вносит дополнительные искажения в модели. Зависимость структуры от числа частиц в модели гораздо слабее. Замена ионов кремния на пару Al + Na уменьшает средний угол T—O—T, что связано с увеличением числа мостиков Al—O—Al и уширением распределения азимутальных углов. На расстояниях более 500 пм осцилляции ПКФ уже практически отсутствуют.

МД-Модели натриевых алюмосиликатов с отношением  $a = \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} = 0.25 - 2.0$  построены в работе<sup>213</sup>. При  $a = 1$  наблюдался экстремум коэффициента самодиффузии ионов натрия и его энергии активации, аналогичный наблюдаемому для вязкости и электропроводности. При  $a < 1$  размер колец в структуре уменьшается, при  $a = 1$  наблюдается минимум концентрации концевых ионов кислорода, а при  $a > 1$  появляются группы соседних частиц кислорода с  $z(\text{O}-\text{O}) = 3$ .

Модели стеклообразных пиропы ( $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ) и гроссуляра ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ) при 300 К построены методом МД.<sup>214</sup> Получено хорошее согласие с рентгеновскими данными по

структуре. Первые пики ППКФ пар Si—O и Al—O у пиропа оказались более широкими, чем у гроссуляра. Обнаружено, что в моделях встречаются тройки Al—O—Al, т.е. ионы алюминия не избегают ближайшего соседства друг с другом. Часть ионов алюминия играет роль модификатора сетки.

Две серии ионных моделей растворов примесей MO и MO<sub>2</sub> в некристаллических оксидах (CaO)<sub>x</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> с  $x = 1, 2/3, 1/2, 1/4$  и 0 при 2000 К построены методом МД.<sup>215</sup> Модели отвечали как реальным, так и гипотетическим оксидам. Были рассчитаны отношения коэффициентов активности  $\gamma_{MO}/\gamma_{CaO}$  и  $\gamma_{MO_2}/\gamma_{SiO_2}$  при различных  $x$ . Показано, что для членов ряда MO отношение  $\gamma_{MO}/\gamma_{CaO}$  растет с увеличением размера иона M при  $x > 0.8$  и убывает при  $x < 0.8$ . Это означает, что при  $x > 0.8$  оксиды CaO—SiO<sub>2</sub> ведут себя как основные, а при меньших значениях  $x$  — как кислотные. Однако для примесей вида MO<sub>2</sub> это уже не так, и ни один оксид системы CaO—SiO<sub>2</sub> не является нейтральным по отношению к этим примесям. Поэтому термодинамическая шкала основности (кислотности) простых оксидов и соответственно понятие нейтрального оксида могут быть установлены лишь для примесей определенного вида (например, MO) в системах типа CaO—SiO<sub>2</sub>. Для примесей разного вида эти шкалы могут быть различными.

Модели аморфной системы (AgI)<sub>x</sub>(AgPO<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> при  $x = 0-0.5$  были построены обратным методом МК с использованием данных по дифракции нейтронов и рентгеновских лучей и метода определения тонкой структуры поглощения рентгеновских лучей (EXAFS).<sup>216, 217</sup> При задании начальной конфигурации принималось, что тетраэдры PO<sub>4</sub> соединены в сеть через два мостиковых атома кислорода в каждом тетраэдре и соединение цепей осуществляется ионами серебра между двумя остальными (концевыми) ионами кислорода. Число атомов в кубе составляло 3840—5376. Удалось добиться неплохого согласия структурного фактора и спектра EXAFS, полученных в модели, и экспериментальных данных. Микрорешетки AgI в моделях не были найдены. Установлено, что примесь иодида располагается в порах фосфатной сетки. Размер пор уменьшается с уменьшением концентрации AgI. Показано, что первый резкий пик суммарного структурного фактора связан не с распределением примеси AgI, а с корреляциями плотности фосфатной сетки, которые возрастают при добавлении иодида. В интервале  $0.2 < x < 0.3$  концентрация пор, имеющих форму туннеля, переходит через порог перколяции и это обеспечивает быструю диффузию ионов Ag<sup>+</sup>, благодаря чему вещество приобретает свойства суперионного проводника.

Авторы работы<sup>218</sup> построили методом МД модель стекла (AgI)<sub>x</sub>(Ag<sub>2</sub>O·2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> (960 частиц в основном кубе,  $x = 0.1$  и  $0.6$ ) с парными потенциалами БМХ. Показано, что расчетный структурный фактор модели имеет малоугловой пик при  $9 \text{ нм}^{-1}$  (обнаруженный ранее методом рассеяния нейтронов), который обусловлен корреляцией в расположении кластеров AgI, встроенных в борокислородную сетку. Добавление AgI до значения  $x = 0.6$  не влияет на структуру борокислородного каркаса.<sup>219</sup> В случае стекла (LiCl)<sub>x</sub>(Li<sub>2</sub>O·2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> ( $x = 0$  и  $0.6$ ) добавление хлорида приводит к понижению  $z(B-O)$  и к более открытому борокислородному каркасу, а также к уменьшению степени упорядочения структуры. Сетка состоит преимущественно из статистически связанных групп BO<sub>3</sub> и BO<sub>4</sub>. Стекла состава Na<sub>2</sub>O—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—NaCl исследованы методом МД.<sup>220</sup> В рамках атомной модели удается воспроизвести эффекты разделения фаз в стекле.

## VIII. Моделирование процессов переноса ионов

О степени адекватности ионной модели можно судить по такому чувствительному к типу связи свойству, как электропроводность. В случае ковалентных связей оксид должен

быть диэлектриком. В вариантах со смешанной ионно-ковалентной связью компьютерные расчеты электропроводности сильно затруднены. Для ионной модели определить электропроводность несложно. Для этого следует при расчете сил, действующих на ионы, учесть внешние силы  $eEZ_i$ , где  $E$  — напряженность внешнего поля. В процессе МД-моделирования требуется рассчитывать суммарные потоки заряда каждого иона в направлении поля  $E$  и сумму этих потоков, равную силе тока. Из-за сильных флуктуаций этих потоков необходимо хорошее усреднение данных. Еще одна трудность связана с невозможностью исследовать перенос в достаточно слабых полях, сравнимых с применяемыми в реальных условиях. Электрической силе, создающей сколь угодно заметный дрейфовый поток, отвечают напряженности поля порядка  $10^8-10^9 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ . При еще больших напряженностях происходит существенное искажение структуры расплава. Тем не менее, расчеты электропроводности для моделей оксидных систем являются хорошей проверкой адекватности ионной концепции.

Изучение процессов переноса ионов в электрическом поле при 2000 К в оксидах системы CaO—SiO<sub>2</sub> показало, что механизм переноса ионов является дрейфовым.<sup>221</sup> Значения расчетной проводимости оксидов неплохо согласуются с экспериментальными данными для расплавов с проводимостью свыше  $50 (\text{Ом} \cdot \text{м})^{-1}$  (при концентрациях CaO свыше 65 мол.%). Для систем с проводимостью менее  $10-20 (\text{Ом} \cdot \text{м})^{-1}$  точность компьютерных расчетов оказывается недостаточной. Обнаружено «увлечение» ионов Si<sup>4+</sup> окружающими ионами O<sup>2-</sup>, в связи с чем ионы кремния дают отрицательный вклад в проводимость. Это объясняется довольно высокой устойчивостью комплексных ионов SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>.

## IX. Заключение

Представленные выше данные показывают, что для многих оксидных систем (за исключением фосфатных и некоторых других) ионная модель позволяет получить данные, которые неплохо согласуются с экспериментальными для таких свойств, как термодинамические, структурные, диффузионные и электрохимические (подвижность в электрическом поле). При этом хорошие результаты получаются при использовании даже таких простых межчастичных потенциалов, как потенциал Борна—Майера. Усложнение формы потенциалов позволяет точнее описать конкретный объект, но затрудняет задачи прогнозирования свойств сложных систем по данным для простых оксидов.

Несколько хуже обстоит дело с описанием колебательных спектров оксидов на основе простой ионной модели. Здесь сложнее получить согласие с экспериментальными данными по КР- и ИК-спектрам поглощения. Поэтому в данном обзоре мы почти не касались таких свойств. В этом направлении необходимы дальнейшие исследования. Тем не менее, приведенные выше результаты показывают, что хорошее понимание особенностей структуры и свойств некристаллических оксидных систем может быть достигнуто сочетанием экспериментальных методов исследования и методов компьютерного моделирования.<sup>222</sup>

## Литература

1. L.V.Woodcock. In *Advances in Molten Salt Chemistry. Vol.1.* Plenum Press, New York, 1971. P.1
2. В.А.Полухин, В.Ф.Ухов, М.М.Дзугутов. *Компьютерное моделирование динамики и структуры жидких металлов.* Наука, Москва, 1981
3. C.A.Angell, J.H.R.Clarke, L.V.Woodcock. *Adv. Chem. Phys.*, **48**, 397 (1981)
4. Д.К.Белашенко. *Структура жидких и аморфных металлов.* Металлургия, Москва, 1985

5. M.Rovere, M.P.Tosi. *Rep. Progr. Phys.*, **49**, 1001 (1986)
6. M.J.L.Sangster, M.Dixon. *Adv. Phys.*, **25**, 247 (1976)
7. Д.В.Хеерман. *Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике*. Наука, Москва, 1990
8. H.J.C.Berendsen, W.F.van Gunsteren. In *Molecular Liquids — Dynamics and Interactions*. D. Reidel Publ., Dordrecht; Boston; Lancaster, 1984. P.475
9. L.V.Woodcock, C.A.Angell, P.Cheeseman. *J. Chem. Phys.*, **65**, 1565 (1976)
10. F.G.Fumi, M.P.Tosi. *J. Phys. Chem. Solids*, **25**, 31 (1964)
11. Д.К.Белашенко. *Журн. физ. химии*, **67**, 5 (1993)
12. M.P.Tosi, F.G.Fumi. *J. Phys. Chem. Solids*, **25**, 45 (1964)
13. L.V.Woodcock, K.Singer. *Trans. Far. Soc.*, **67**, 12 (1971)
14. M.J.L.Sangster, A.M.Stoneham. *Philos. Mag. B*, **43**, 597 (1981)
15. C.R.A.Catlow, C.M.Freeman, M.S.Islam, R.A.Jackson, M.Leslie, S.M.Tomlinson. *Philos. Mag. A*, **58**, 123 (1988)
16. A.M.Stoneham, M.J.L.Sangster. *Philos. Mag. B*, **43**, 609 (1981)
17. K.Kawamura. In *Molecular Dynamics Simulations. Springer Series in Solid-State Sciences. Vol.103*. (Ed. F.Yonezawa). Springer-Verlag, Berlin, 1990. P.88
18. M.Amini, S.K.Mitra, R.W.Hockney. *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **14**, 3689 (1981)
19. S.Tsuneaki, M.Tsukada, H.Aoki. *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 869 (1988)
20. Л.И.Воронова, Б.М.Лепинских, О.И.Бухтояров, С.П.Курлов. *Физика и химия стекла*, **13**, 112 (1987)
21. R.S.Mulliken. *J. Phys. Chem.*, **56**, 295 (1952)
22. Л.И.Воронова, О.И.Бухтояров, Г.П.Вяткин. *Расплавы*, (6), 50 (1994)
23. Л.И.Воронова, О.И.Бухтояров, Г.П.Вяткин. *Расплавы*, (6), 58 (1994)
24. Л.И.Воронова, О.И.Бухтояров, Г.П.Вяткин. *Расплавы*, (1), 65 (1995)
25. Л.И.Воронова, О.И.Бухтояров, Г.П.Вяткин. *Расплавы*, (4), 65 (1995)
26. Б.С.Воронцов. *Физика и химия стекла*, **19**, 403 (1993)
27. S.L.Chaplot, K.R.Rao. *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **13**, 747 (1980)
28. W.Soppe, C.van der Marel, H.W.den Hartog. *J. Non-Cryst. Solids*, **101**, 101 (1988)
29. P.N.Keating. *Phys. Rev.*, **145**, 637 (1966)
30. F.Wooten, D.Weaire. *Solid State Phys.*, **40**, 1 (1987)
31. Lee Chongmu. *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **19**, 5555 (1986)
32. Э.А.Мелвин-Хьюз. *Физическая химия. Т.1*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1962
33. В.М.Ахилрод, Е.Теллер. *J. Chem. Phys.*, **11**, 299 (1943)
34. J.D.Kubicki, A.C.Lasaga. *Am. J. Sci.*, **292**, 159 (1992)
35. R.A.Murray, L.W.Song, W.Y.Ching. *J. Non-Cryst. Solids*, **94**, 133 (1987)
36. H.Inoue, N.Aoki, I.Yasui. *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 622 (1987)
37. D.J.Adams, I.R.McDonald. *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **7**, 2761 (1974)
38. F.Lantelme, P.Turq, B.Quentrec, J.W.E.Lewis. *Mol. Phys.*, **28**, 1537 (1974)
39. J.P.Hansen. *Phys. Rev. A, Gen. Phys., Ser. 3*, **8**, 3096 (1973)
40. J.H.R.Clarke, W.Smith, L.V.Woodcock. *J. Chem. Phys.*, **84**, 2290 (1986)
41. P.Linse, H.C.Andersen. *J. Chem. Phys.*, **85**, 3027 (1986)
42. Д.К.Белашенко. *Физика металлов и металловедение*, **60**, 1076 (1985)
43. К.Роджерс. *Укладки и покрытия*. Мир, Москва, 1968
44. G.F.Voronoi. *Z. Reine Angew. Math.*, **133**, 97 (1908); **134**, 198 (1908)
45. Д.К.Белашенко. *Металлы*, (1), 166 (1990)
46. D.Beeman, J.Silverman, R.Lynds, M.R.Anderson. *Phys. Rev. B, Condens. Matter.*, **30**, 544 (1984)
47. F.Lantelme, P.Turq. *J. Chem. Phys.*, **81**, 5046 (1984)
48. Д.К.Белашенко. *Журн. физ. химии*, **67**, 2359 (1993)
49. Л.И.Татарина. *Структура твердых аморфных и жидких веществ*. Наука, Москва, 1983
50. R.L.Mozzi, B.E.Warren. *J. Appl. Cryst.*, **2**, 164 (1969); **3**, 251 (1970)
51. Н.А.Ватолин, Э.А.Пастухов. *Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов*. Наука, Москва, 1980
52. W.L.Warren, E.H.Poindexter, M.Offenberg, W.Müller-Warmuth. *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 872 (1992)
53. Д.К.Белашенко. *Журн. физ. химии*, **67**, 1330 (1993)
54. S.K.Mitra, M.Amini, D.Fincham, R.W.Hockney. *Philos. Mag. B*, **43**, 365 (1981)
55. S.K.Mitra. *Philos. Mag. B*, **45**, 529 (1982)
56. L.Guttman, S.Rahman. *J. Non-Cryst. Solids*, **75**, 419 (1985)
57. R.G.Della Valle, E.Venuti. *Chem. Phys.*, **179**, 411 (1994)
58. Y.Benino, N.Soga, K.Hirao. In *Proceedings of the 16-th International Congress on Glass. Vol.3*. Madrid, 1992
59. S.L.Chan, S.R.Elliott. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **43**, 4423 (1991)
60. S.N.Taraskin, S.R.Elliott, M.I.Klinger. *J. Non-Cryst. Solids*, **192–193**, 263 (1995)
61. S.R.Elliott. *J. Phys., Condens. Matter*, **4**, 7661 (1992)
62. J.H.Lee, S.R.Elliott. *J. Non-Cryst. Solids*, **192–193**, 133 (1995)
63. Д.К.Белашенко. *Неорг. матер.*, **26**, 172 (1990)
64. Д.К.Белашенко, А.Д.Федько. *Неорг. матер.*, **28**, 1682 (1992)
65. Д.К.Белашенко, А.Б.Грипенко, О.И.Островский. *Металлы*, (3), 47 (1991)
66. Д.К.Белашенко, А.Д.Федько. *Неорг. матер.*, **28**, 108 (1992)
67. R.G.Della Valle, H.C.Andersen. *J. Chem. Phys.*, **97**, 2682 (1992)
68. М.Я.Френкель, Е.А.Вассерман. *Расплавы*, (1), 52 (1993)
69. B.Vessal, M.Amini, H.Akbarzadeh. *J. Chem. Phys.*, **101**, 7823 (1994)
70. L.Stixrude, M.S.T.Bukowski. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **44**, 2523 (1991)
71. A.Nakano, R.K.Kalia, P.Vashishta. *J. Non-Cryst. Solids*, **171**, 157 (1994)
72. F.H.Stillinger, T.A.Weber. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **31**, 5262 (1985).
73. P.Vashishta, R.K.Kalia, G.A.Antonio, J.P.Rino, H.Iyetomi, I.Ebbso. *Solid State Ion. Pt. 1*, **40–41**, 175 (1990)
74. J.H.Simmons, Tsaj Yueh-Long, J.J.Mecholsky, T.P.Swiler. In *Proceedings of the 17-th International Congress on Glass. Vol.2*. Beijing, 1995. P.93
75. A.Monteil, A.Bouajaj, G.Cormier, J.A.Copabianco. *J. Phys., Condens. Matter*, **6**, 9881 (1994)
76. F.Herre, H.Richter. *Z. Naturforsch. A, Phys. Sci.*, **12**, 545 (1957)
77. К.В.Ткачев, Ю.С.Плышевский. *Технология неорганических соединений бора*. Химия, Ленинград, 1983
78. R.E.Youngman, J.W.Zwanziger. *J. Non-Cryst. Solids*, **168**, 293 (1994)
79. A.C.Wright, N.M.Vedishcheva, B.A.Shakhmatkin. *J. Non-Cryst. Solids*, **192–193**, 92 (1995)
80. P.J.Bray. *J. Non-Cryst. Solids*, **75**, 29 (1985)
81. V.V.Golubkov. *J. Non-Cryst. Solids*, **192–193**, 463 (1995)
82. В.В.Голубков. *Физика и химия стекла*, **18**, 14 (1992)
83. T.Soules. *J. Chem. Phys.*, **73**, 4032 (1980)
84. T.Soules. *J. Non-Cryst. Solids*, **49**, 29 (1982)
85. W.Soppe, C.van der Marel, W.F.van Gunsteren, H.W.den Hartog. *J. Non-Cryst. Solids*, **103**, 201 (1988)
86. Л.И.Воронова, О.И.Бухтояров. *Физика и химия стекла*, **13**, 818 (1987)
87. W.Soppe, H.W.den Hartog. *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **21**, L689 (1988)
88. Д.К.Белашенко. *Неорг. матер.*, **27**, 2127 (1991)
89. У.Д.Верятин, В.П.Маширев, Н.Г.Рябцев, В.И.Тарасов, Б.Д.Рогозкин, И.В.Коробов. *Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник*. (Под ред А.П.Зефирова). Атомиздат, Москва, 1965
90. A.Takada, C.R.A.Catlow, G.D.Price. *J. Phys., Condens. Matter*, **7**, 8659 (1995)
91. A.Takada, C.R.A.Catlow, G.D.Price. *J. Phys., Condens. Matter*, **7**, 8693 (1995)
92. A.H.Verhoef, H.W.den Hartog. *J. Non-Cryst. Solids*, **146**, 267 (1992)
93. M.S.Meikheil. *J. Phys., Condens. Matter*, **5**, 2679 (1993)
94. И.Пригожин, Р.Дефэй. *Химическая термодинамика*. Наука, Новосибирск, 1966
95. A.M.Jones. *Phys. Chem. Glasses*, **16**, 992 (1975)
96. И.А.Попова. *Неорг. матер.*, **14**, 1934 (1978)
97. Н.М.Яковлева, А.Д.Фофанов. *Неорг. матер.*, **21**, 48 (1985)
98. P.Brand, W.Gßener, D.Müller. *Wiss. Z. Tech. Univ. Karl-Marx-Stadt*, (7), 185 (1990)

99. В.М.Козлов, И.А.Попова, Т.А.Шабалина. *Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ. техн. наук*, (3), 73 (1982)
100. И.А.Попова, Я.А.Угай, Ю.К.Тимошенко. В кн. *Тез. докл. Международного конгресса «Стекло-89»*. Т.1в. Ленинград, 1989. С.114
101. О.И.Бухтояров, Л.И.Воронова. *Расплавы*, (4), 60 (1989)
102. Д.Ф.Эллиот, М.Глейзер, В.Рамакришна. *Термохимия стекловидных процессов*. Металлургия, Москва, 1969.
103. Д.К.Белашенко. *Неорг. матер.*, **28**, 1672 (1992)
104. Д.К.Белашенко. *Неорг. матер.*, **28**, 2156 (1992)
105. Д.К.Белашенко. *Металлы*, (3), 46 (1993)
106. Д.К.Белашенко. *Неорг. матер.*, **29**, 70 (1993)
107. N.Iwamoto, N.Umesaki, T.Atsumi. *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**, 271 (1987)
108. I.-K.Suh, K.Sugiyama, Y.Waseda, J.M.Toguri. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **44**, 580 (1989)
109. P.Sindzingre, M.J.Gillan. *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **21**, 4017 (1988)
110. А.Фельд. *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела*. Мир, Москва, 1986
111. J.R.Van Wazer. *Phosphorus and its Compounds. Vols 1, 2*. Interscience, New York, 1958, 1961
112. A.E.R.Westman. In *Modern Aspects of the Vitreous State*. (Ed. J.D.Mackenzie). Butterworths, London, 1960. P.63
113. P.K.Shufflebotham. *J. Non-Cryst. Solids*, **92**, 183 (1987)
114. G.W.Brady. *J. Chem. Phys.*, **28**, 48 (1958)
115. L.Cervinka, J.Bergerova, M.Trojan. *J. Non-Cryst. Solids*, **192–193**, 121 (1995)
116. W.Matz, D.Stachel, E.A.Goremychkin. *J. Non-Cryst. Solids*, **101**, 80 (1988)
117. Д.К.Белашенко. *Неорг. матер.*, **33**, 565 (1997)
118. О.В.Мазурин, М.В.Стрельцина, Т.П.Швайко-Швайковская. *Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник*. Наука, Ленинград, 1980, 1981, 1987
119. S.Takeda, M.Inui, Y.Kawakita, K.Karuyama, Sh.Tamaki, K.Sugiyama. *Physica B*, **213–214**, 499 (1995)
120. P.A.V.Johnson, A.C.Wright, C.A.Yarker. *J. Non-Cryst. Solids*, **81**, 163 (1986)
121. Л.И.Воронова, Б.М.Лепинских, О.И.Бухтояров. *Физика и химия стекла*, **13**, 287 (1987)
122. В.С.Перельмутер, А.Б.Грищенко, Д.К.Белашенко. *Изв. вузов. Чер. металлургия*, (7), 1 (1992)
123. Д.К.Белашенко. *Журн. физ. химии*, **68**, 1171 (1994)
124. А.М.Солодуха, О.К.Жуков, М.В.Лесовой, Н.Н.Макеева. *Неорг. матер.*, **25**, 777 (1989)
125. S.Laruelle, M.Figlarz, B.Bouchet-Fabre. *J. Non-Cryst. Solids*, **192–193**, 116 (1995)
126. Sh.Kobayashi, M.Misawa, K.Suzuki. *J. Non-Cryst. Solids*, **91**, 180 (1987)
127. Д.К.Белашенко. *Неорг. матер.*, **30**, 948 (1994)
128. Д.К.Белашенко. *Неорг. матер.*, **32**, 336 (1996)
129. *Химическая энциклопедия*. Изд-во Советская энциклопедия, Москва, 1988
130. Д.К.Белашенко. *Неорг. матер.*, **29**, 1263 (1993)
131. P.T.Sarjeant, Rustum Roy. *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 500 (1967)
132. Д.К.Белашенко. *Неорг. матер.*, **30**, 1046 (1994)
133. J.O.M.Bockris, J.W.Tomlinson, J.L.White. *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 299 (1956)
134. Д.К.Белашенко, А.Д.Федько. *Расплавы*, (5), 40 (1992)
135. Д.К.Белашенко. *Журн. физ. химии*, **68**, 1390 (1994)
136. Д.К.Белашенко. *Металлы*, (1), 46 (1994)
137. Д.К.Белашенко, И.Е.Гопенгауз, А.Б.Грытенко, О.И.Островский. *Iron Steel Inst. Jpn. Int.*, **39**, 990 (1992)
138. Д.К.Белашенко, И.Е.Гопенгауз, О.И.Островский. *Журн. физ. химии*, **66**, 1753 (1992)
139. Д.К.Белашенко, И.Е.Гопенгауз, А.Б.Грищенко, О.И.Островский. *Металлы*, (6), 29 (1992)
140. R.D.Shannon, C.T.Prewitt. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **25**, 925 (1969)
141. Y.Waseda. *The Structure of Non-Crystalline Materials. Liquids and Amorphous Solids*. McGraw-Hill, New York, 1980
142. Д.К.Белашенко. *Неорг. матер.*, **29**, 941 (1993)
143. H.Scholz. *Glas*. Springer-Verlag, Berlin, 1977
144. P.Bondot. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **30**, 470 (1974)
145. A.Y.Leadbetter, A.C.Wright. *J. Non-Cryst. Solids*, **7**, 23 (1972)
146. H.Morikawa, T.Osuka, F.Marumo, A.Yasumori, M.Yamane, M.Momura. *J. Non-Cryst. Solids*, **82**, 97 (1986)
147. Wang Zhongcai, Sui Bingkai, Wang Shizhuo, Liu Hanxing. *J. Non-Cryst. Solids*, **80**, 160 (1986)
148. K.Matusita, M.Tashiro. *J. Non-Cryst. Solids*, **11**, 471 (1973)
149. J.Biscoe, M.A.A.Druesne, B.E.Warren. *J. Am. Ceram. Soc.*, **24**, 100 (1941)
150. B.E.Warren, J.Biscoe. *J. Am. Ceram. Soc.*, **21**, 259 (1938)
151. M.Misawa, D.Price, K.Suzuki. *J. Non-Cryst. Solids*, **37**, 85 (1980)
152. N.Iwamoto, N.Umesaki, M.Takahashi, M.Tatsumisago, T.Minami, Y.Matsui. *J. Non-Cryst. Solids*, **95–96** (1), 233 (1987)
153. K.Hirao, N.Soga. *J. Non-Cryst. Solids*, **84**, 61 (1986)
154. A.A.Tesar, A.K.Varshneya. *J. Chem. Phys.*, **87**, 2986 (1987)
155. N.Umesaki, N.Iwamoto, M.Takahashi, M.Tatsumisago, T.Minami, Y.Matsui. *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **28**, 852 (1988)
156. S.K.Mitra, R.W.Hockney. *Philos. Mag. B*, **48**, 151 (1983)
157. C.Huang, A.N.Cormack. *J. Chem. Phys.*, **93**, 8180 (1990)
158. G.Cormier, J.A.Capobianco, A.Monteil. *J. Non-Cryst. Solids*, **152**, 225 (1993)
159. W.Smith, G.N.Greaves, M.J.Gillan. *J. Chem. Phys.*, **103**, 3091 (1995)
160. H.Melman, S.H.Garofalini. *J. Non-Cryst. Solids*, **134**, 107 (1991)
161. C.Huang, A.N.Cormack. *J. Chem. Phys.*, **95**, 3634 (1991)
162. J.Kieffer, C.A.Angell. *J. Chem. Phys.*, **90**, 4982 (1989)
163. K.Hirao, N.Soga. *J. Non-Cryst. Solids*, **95–96**, 577 (1987)
164. Y.Waseda, J.M.Toguri. *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **17**, 82 (1977)
165. В.Э.Сокольский, В.И.Галинич, В.П.Казимиров, Г.И.Баталин, В.А.Шовский. *Расплавы*, (2), 47 (1989)
166. V.Vessal, A.Amini, D.Fincham, C.R.A.Catlow. *Philos. Mag. B*, **60**, 753 (1989)
167. V.Vessal, M.Leslie, C.R.A.Catlow. *Information Quarterly for MD and MC Simulations*, **28**, 39 (1988)
168. A.E.Kohler, S.H.Garofalini. In *Extend Abstracts of Reports of Fall Meeting on Glass and Opt. Mater. Div.* Columbus, OH, 1994. P.51
169. Y.Waseda, Y.Shiraishi. *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **18**, 783 (1978)
170. Д.К.Белашенко, И.Е.Гопенгауз, А.Б.Грищенко, О.И.Островский. *Металлы*, (5), 47 (1991)
171. В.Э.Сокольский, Н.Н.Потапов, В.А.Шовский, Н.М.Коваль. В кн. *V Всесоюз. конф. «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов»*. (Тез. докл.). Свердловск, 1983. С.97
172. C.D.Yin, M.Okuno, H.Morikawa, F.Marumo. *J. Non-Cryst. Solids*, **55**, 131 (1983)
173. C.D.Yin, M.Okuno, H.Morikawa, F.Marumo, T.Yamanaka. *J. Non-Cryst. Solids*, **80**, 167 (1986)
174. *Атлас шлаков*. Металлургия, Москва, 1985
175. J.P.Bowker, C.H.P.Lupis, P.A.Flinn. *Can. Metall. Q.*, **20**, 69 (1981)
176. R.L.Mozzi, B.E.Warren. *J. Appl. Cryst.*, **2**, 164 (1969)
177. В.К.Новиков. *Расплавы*, (2), 124 (1989)
178. И.Б.Бобылев, В.Н.Анфилов. *Изв. АН СССР. Металлы*, (2), 23 (1986)
179. О.А.Есин, П.В.Гельд. *Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч.2*. Металлургия, Москва, 1966
180. C.Borgianni, P.Granati. *Met. Trans.*, **10B**, 21 (1979)
181. C.R.Masson, I.B.Smith, S.G.Whiteway. *Can. J. Chem.*, **48**, 201 (1970).
182. В.К.Новиков. В кн. *VII Всесоюз. конф. «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов»*. (Тез. докл.). Ин-т металлургии УрО АН СССР, Челябинск, 1990. С.4
183. A.B.Rosenthal, S.H.Garofalini. *J. Non-Cryst. Solids*, **87**, 254 (1986)
184. H.Morikawa, S.Miwa, M.Miyake, F.Marumoto, T.Sata. *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 78 (1982)
185. Д.К.Белашенко. *Металлы*, (6), 39 (1993)
186. Д.К.Белашенко. *Журн. физ. химии*, **67**, 1104 (1993)
187. Y.H.Yun, P.J.Bray. *J. Non-Cryst. Solids*, **27**, 363 (1978).
188. W.Soppe, C.van der Marel, H.W.den Hartog. *J. Non-Cryst. Solids*, **101**, 101 (1988)
189. H.Inoue, N.Aoki, I.Yasui. *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 622 (1987)
190. Zhang Peixin, Lin Hong, Guo Zhengzhong, Sui Zhitong. *J. Chin. Ceram. Soc.*, **23**, 555 (1995)
191. U.Hoppe, G.Walter, D.Stachel. *Phys. Chem. Glasses*, **33**, 216 (1992)
192. A.Musinu, G.Piccaluga. *J. Non-Cryst. Solids*, **192–193**, 32 (1995)
193. U.Hoppe, W.Günter, R.Kranold, D.Stachel, A.Barz. *J. Non-Cryst. Solids*, **192–193**, 28 (1995)

194. A.K.Varshneya, R.F.Busbey, T.F.Soules. *J. Non-Cryst. Solids*, **69**, 381 (1985)
195. G.D.Wignall, R.N.Rothon, G.W.Longman, G.R.Woodard. *Mater. Sci.*, **12**, 1039 (1977)
196. Г.Г.Бойко, А.В.Паркачев. В кн. «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов». (Тез. докл.). Курган, 1994. С.6
197. G.Cormier, J.A.Capobianco, A.Monteil. *J. Non-Cryst. Solids*, **168**, 115 (1994)
198. A.Musinu, G.Piccaluga, G.Pinna. *J. Non-Cryst. Solids*, **122**, 52 (1990)
199. A.Musinu, G.Piccaluga, G.Pinna. *J. Chem. Phys.*, **89**, 1074 (1988)
200. M.Dubiel, U.Barenwald. In *Proceedings of the 7-th International Conference on Physics of Non-Crystalline Solids. Cambridge, 1991.* London, 1992. P.751
201. В.С.Перельмутер, А.Б.Гриценко, Д.К.Белашенко. *Изв. вузов. Черн. металл.*, (6), 84 (1993)
202. Д.К.Белашенко. *Георг. матер.*, **29**, 961 (1993)
203. Д.К.Белашенко. *Георг. матер.*, **29**, 1046 (1993)
204. S.Prabakar, K.J.Rao. *Philos. Mag. B*, **64**, 401 (1991)
205. T.Soules. *J. Chem. Phys.*, **71**, 4570 (1979)
206. T.Soules. *J. Chem. Phys.*, **72**, 6314 (1980)
207. S.Balasubramanian, K.J.Rao. *J. Phys. Chem.*, **97**, 8835 (1993)
208. J.F.Stebbins, S.Sen, A.M.George. *J. Non-Cryst. Solids*, **192–193**, 298 (1995)
209. C.Huang, A.N.Cormack. In *Proceedings of the 7-th International Conference on Physics of Non-Crystalline Solids. Cambridge, 1991.* London, 1992. P.31
210. M.Liska, P.Perichta, B.Hatalova. *J. Non-Cryst. Solids*, **192–193**, 249 (1995)
211. B.Himmel, J.Weigelt, Th.Gerber, M.Nofz. *J. Non-Cryst. Solids*, **136**, 27 (1991)
212. D.J.Stein, F.J.Spera. *Am. Mineral.*, **80**, 417 (1995)
213. D.M.Zirl, S.H.Garofalini. *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 2848 (1990)
214. M.Okuno, K.Kawamura. *J. Non-Cryst. Solids*, **191**, 249 (1995)
215. Д.К.Белашенко. *Журн. физ. химии*, **70**, 1764 (1996)
216. J.D.Wicks, R.L.McGreevy. *J. Non-Cryst. Solids*, **192–193**, 23 (1995)
217. L.Börjesson, R.L.McGreevy, W.S.Howells. *Philos. Mag. B*, **65**, 261 (1992)
218. M.C.Abramo, C.Caccamo, G.Pizzimenti. *J. Phys., Condens. Matter*, **5**, 397 (1993)
219. M.C.Abramo, G.Pizzimenti, A.Consolo. *Philos. Mag. B*, **64**, 495 (1991)
220. Н.Савагути, К.Кавамура, Т.Июокава. *Физика и химия стекла*, **18**, 34 (1992)
221. Д.К.Белашенко. *Георг. матер.*, **32**, 160 (1997)
222. A.C.Wright. *J. Non-Cryst. Solids*, **123**, 129 (1990)

## COMPUTER SIMULATION OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF NON-CRYSTALLINE OXIDES

**D.K.Belashchenko**

*Moscow Steel and Alloys Institute (University of Technology)*

*4, Leninskii prosp., 117936 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)237–8007*

The structure data and some properties of non-crystalline (liquid and amorphous) oxide systems are discussed that were obtained using computer simulation methods. The simple oxide models, the homological series of simple oxides, the models of binary and multi-components oxide systems are considered. Also the results of the simulation of ionic transfer in electric field are discussed. Ionic theory of oxides allows to predict the structure, thermodynamic and other properties for many oxide systems except the phosphate and vanadate oxides and some others.

Bibliography — 222 references.

*Received 12th March 1996*