

На правах рукописи

ВОРОНОВА Лидия Ивановна

**СОЗДАНИЕ ИНФОРМАЦИОННО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ
СИСТЕМЫ ДЛЯ КОМПЛЕКСНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ
ОКСИДНЫХ РАСПЛАВОВ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИМ И
МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ.**

Специальность 02.00.04 - "Физическая химия"

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук**

Челябинск - 1995

Работа выполнена в Челябинском государственном техническом университете и Курганском машиностроительном институте.

Научный руководитель - член-корреспондент РАН Вяткин Г.П.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор Гельчинский Б.Р.

доктор физико-математических наук, профессор Попель П.С.

доктор химических наук, профессор Кононенко В.И.

Ведущая организация:

Уральский Государственный технический университет (УГТУ-УПИ)

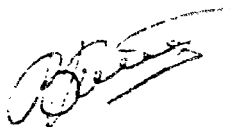
г.Екатеринбург.

Защита состоится "28" мая 1995 г. в 14.00 часов на заседании специализированного совета Д 053.13.03 при Челябинском государственном техническом университете: 454080, г.Челябинск, проспект Ленина 76, ЧГТУ, Ученый Совет, тел.39-91-23.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЧГТУ.

Автореферат разослан 25 мая 1995 г.

Ученый секретарь
специализированного совета
к.ф.-м.н., доцент



Бескачко В.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. За последние десятилетия компьютерный эксперимент стал общепризнанным инструментом исследования физико-химических свойств веществ. Одним из перспективных методов компьютерного моделирования, является метод молекулярной динамики (МД), позволяющий, практически из "первых принципов", определить целый комплекс свойств (энергетические, структурные, термодинамические, спектральные и транспортные характеристики). При использовании этого метода можно исследовать взаимные корреляции свойств при различных условиях (состав, давление, температура, внешние силы), в том числе и таких, которые для реального эксперимента являются недоступными.

Фундаментальной проблемой метода молекулярной динамики в применении к сильновзаимодействующим системам, к которым относятся и оксидные расплавы, является адекватное описание потенциала межчастичного взаимодействия. Практически все МД-исследования оксидных расплавов используют ионную аппроксимацию потенциала, игнорируя присутствие большой доли ковалентности в межчастичных взаимодействиях. В большинстве случаев параметры потенциальных функций определяются путем подгонки экспериментальных и модельных ФРП, что дает удовлетворительное согласие получающейся структуры с экспериментом. Тем не менее, при таком подходе кинетические коэффициенты переноса, угловые распределения, некоторые термодинамические параметры, кривые распределения плотности колебательных состояний воспроизводятся с достаточно большой погрешностью. Кроме того, подгонка потенциальных параметров по экспериментальным данным противоречит понятию "моделирование из первых принципов", которое предполагает первоначальную независимость модели от эксперимента и отсутствие в модели подгоночных коэффициентов.

Независимый расчет потенциальных параметров, с учетом ковалентных взаимодействий, можно осуществить при использовании полуэмпирических квантово-химических методов, ориентированных на определение структуры и реакционной способности молекулярных комплексов.

Значительное увеличение объема и разнообразие информации, получаемой при проведении комплексного моделирования квантово-химическим и молекулярно-динамическим методами, требует создания особой интегрированной среды для получения, автоматизированной обработки, хранения и систематизации данных, то есть создания информационно-исследовательской системы (ИИС).

Одной из важнейших задач изучения металлургических шлаков является выяснение влияния количества и природы сеткообразователя на структуру и физико-химические свойства расплава. Натурные эксперименты с оксидными расплавами, в силу специфичности их свойств, затруднены и трудоемки. Компьютерное моделирование дает возможность обойти эти трудности и получить такие характеристики, как степень полимеризации системы, функции распределения комплексов по ряду параметров, зарядность и время жизни комплексов, доли плоскостных многочленных колец равной размерности, доли мостикового, концевое и свободного кислорода, позволяющие глубже проникнуть в природу расплава.

Таким образом, использование квантово-химических методов при построении потенциальных функций в МД-методе, создание информационно-исследовательской системы и расширение комплекса моделируемых характеристик, дадут возможность более эффективно решить проблему прогнозирования физико-химических свойств оксидных расплавов, являющихся составной частью важнейших объектов металлургических систем.

Цели работы: 1. Построение физико-математической модели для компьютерного моделирования оксидных расплавов в ионно-ковалентном приближении.

2. Создание информационно-исследовательской системы, реализующей комплексный метод MNDO-МД.

3. Разработка методики оценки степени полимеризации системы.

4. Изучение зависимости энергетических, структурных, термодинамических, спектральных и транспортных характеристик, от вида потенциалов межчастичного взаимодействия для индивидуальных оксидов

5. Определение концентрационных зависимостей свойств во всем диапазоне составов для бинарной системы CaO-SiO_2

Научная новизна.

1. Построена физико-математическая модель для компьютерного моделирования методом молекулярной динамики в ионно-ковалентном приближении оксидных расплавов.

2. Разработан метод расчета параметров потенциальных функций в ионно-ковалентном приближении на основе полуэмпирических квантово-химических расчетов методом MNDO. Впервые рассчитаны параметры потенциальных функций для ряда оксидов-сеткообразователей с применением этого метода.

3. Для реализации комплексного эксперимента методами MNDO и МД создана информационно-исследовательская система "MD_Melt", в интегрированную среду которой входят: комплекс программ по молекулярно-динамическому моделированию, пакет программ для моделирования методом MNDO, пакеты прикладных программ для математической, статистической и графической обработки данных, базы библиографических и фактографических данных; составные части ИИС связаны через локальные оконные интерфейсы.

4. Разработана методика, позволяющая оценить степень полимеризации системы, через построение функций распределения комплексов по ряду характеристических параметров.

5. Проведено комплексное моделирование индивидуальных расплавов SiO_2 , V_2O_5 , Al_2O_3 и бинарной системы SiO_2 - CaO . Исследованы температурные зависимости свойств в системе SiO_2 для разных математических моделей расплава. Для систем V_2O_5 и Al_2O_3 исследована зависимость всего комплекса свойств при температуре плавления от вида выбранной математической модели.

6. Для системы SiO_2 - CaO во всем диапазоне составов определены концентрационные зависимости свойств в ионно-ковалентной модели. Определены доли кислорода различного типа (концевого, мостикового и свободного), доли структурных группировок различной степени сложности и средние времена их жизни, функции распределения комплексов по ряду характеристических параметров.

Научная и практическая значимость работы. Разработанная модель для компьютерного моделирования расплава и созданная информационно-исследовательская система представляют собой инструмент, с помощью которого можно прогнозировать комплекс свойств оксидных расплавов, а также исследовать влияние механизма межчастичного взаимодействия, описанного с разным уровнем приближения (ионное, ковалентное, ионно-ковалентное) на эти свойства. Полученные данные позволяют установить взаимосвязь между характером межчастичных взаимодействий в расплаве и свойствами системы, что позволяет глубже проникнуть в природу расплавленных систем и использовать эти данные при создании новых технологий для металлургических переделов.

Результаты работы расширяют наши знания о природе полимеризующихся шлаковых расплавов, а созданный инструментарий и разработанные методики углубляют и облегчают возможности исследования оксидных систем методами компьютерного моделирования. Результаты работы могут быть использованы в таких областях науки как компьютерное моделирование, физическая химия,

теория металлургических процессов, а также в черной и цветной металлургии, стекольной и цементной промышленности.

Апробация работы. Основные материалы работы докладывались Всесоюзном семинаре "Строение и свойства шлаковых расплавов" (Курган, 1984), Всесоюзном семинаре "Применение результатов физико-химических исследований металлических и шлаковых расплавов для разработки металлургической технологии (Челябинск, 1985), VIII Всесоюзном совещании по стеклообразному состоянию (Ленинград, 1986), IX Национальной научно-технической конференции с международным участием по стеклу и тонкой керамике (София, 1987), XV Международном конгрессе по стеклу (Ленинград, 1989), XV Конференции Силикатной промышленности и науки о силикатах (Будапешт, 1989), 1, 2 и 3 Всесоюзных совещаниях "Применение ЭВМ в научных исследованиях и разработках" "Базы физико-химических и технологических данных для оптимизации металлургических технологий" и "Моделирование физико-химических систем и технологических процессов в металлургии" (Днепропетровск, 1989, Курган, 1990, Новокузнецк, 1991), I Украинской конференции "Структура и физические свойства неупорядоченных систем" (Львов, 1993), VIII Российской конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов (Екатеринбург, 1994), I и II Российских семинарах "Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов (Новгород, 1992, Курган, 1994).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 37 работ.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав с выводами, заключения и списка литературы. Она изложена на 356 страницах, содержит 69 рисунков и 41 таблицу.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении обоснована актуальность работы, сформулированы задачи и цели исследований, отмечена научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

В первой главе рассмотрены теоретические модели, лежащие в основе трех направлений компьютерного моделирования сильно взаимодействующих систем, к которым относятся оксидные расплавы: квантово-химические методы, метод Монте-Карло, метод молекулярной динамики. Приведен литературный обзор применения указанных методов для исследования разных классов веществ.

Среди различных квантово-химических методов - молекулярной механики, полужемпирических и немпирических, наибольшее распространение в последние годы получил метод MNDO, позволяющий получать приемлемые по точности данные о структуре и реакционной способности молекулярных систем, за доступное время компьютерного моделирования, что даст возможность применения метода MNDO для исследуемых в данной работе систем.

Подробно рассмотрен метод классической молекулярной динамики. Выделены основные области его использования и круг свойств, получаемых с его помощью. Помимо традиционного применения МД-метода к моделированию таких объектов как твердое тело, металлы и сплавы, он дает удовлетворительные результаты при моделировании неравновесных и сильно неравновесных систем. В настоящее время моделирование расплавов этим методом проводится в основном в рамках ионного приближения, которое является эмпирическим в своей основе, ограничивая прогнозирующие возможности МД-метода, и приводит иногда к большой погрешности расчета некоторых свойств. Предложено использовать квантово-химические полужемпирические методы, для независимого определения параметров потенциальных функций и создания, на основе этих расчетов, более реалистичных компьютерных моделей.

В заключение главы поставлена задача исследований и этапы ее реализации. Дано обоснование выбора объектов исследования.

Во второй главе описывается разработанный метод расчета потенциальных параметров для ионно-ковалентной модели оксидного расплава.

Проведен анализ потенциальных функций, используемых в различных математических моделях сильно взаимодействующих систем: приближение парного сферически симметричного ионного потенциала, приближение чисто ковалентного потенциала и ионно-ковалентное приближение.

Наиболее реалистической является модель, в которой учитывается ионно-ковалентное взаимодействие между частицами металл-кислородной системы, так как для оксидных расплавов характерным является как наличие дальнедействующих сил, обусловленных наличием нескомпенсированного заряда на атомах, так и короткодействующих ковалентных сил, радиус действия которых приблизительно ограничен первой координационной сферой, но, как и для остальных приближений, параметры потенциала являются полными и существует проблема их адекватного выбора.

Устранение недостатков, присущих модельным потенциалам, возможно при использовании для построения потенциальных функций, достаточно хорошо развитых полуэмпирических расчетных методов квантовой химии, основным из которых, в настоящее время, является метод MNDO. В расчетах систем с ковалентной или частично ковалентной связью полуэмпирическими квантово-химическими методами, наиболее широкое применение получил кластерный подход.

Для отработки методики вычисления параметров ионно-ковалентного потенциала Me-O_m (Me-металл, O_m-мостиковый кислород) с помощью метода MNDO, был выбран оксид кремния. В начале был проведен анализ применимости MNDO-расчетов для построения потенциальных кривых. Варьируя с определенным шагом, длину связи или валентный угол и проводя на каждом шаге MNDO-расчет с полной оптимизацией геометрии или один расчет в

самосогласованном поле (ССП-расчет), можно получить зависимость всех выходных параметров от длины связи или от валентного угла. Однако, как показали результаты моделирования, непосредственный MNDO-расчет потенциальных функций двухчастичного и трехчастичного взаимодействия, по ряду причин, дает только качественный результат, непригодный для МД-моделирования. В связи с этим была разработана методика расчета параметров суперпозиционного потенциала с использованием зарядов, равновесных длин связей, равновесных валентных углов, силовых постоянных связей, получаемых MNDO-методом, которая применима для систем, характеризующихся наличием устойчивых элементарных структурных группировок, существующих в расплаве за счет связей с высокой долей ковалентности и имеющих большое время жизни.

Элементарными структурными единицами расплавов, выбранных в качестве объектов исследования, являются анионы SiO_4^{4-} , BO_3^{3-} , AlO_3^{3-} , из которых формируется сетка или различные анионные группировки разной степени сложности.

В разработанном варианте МД-моделирования потенциальные функции являются суперпозиционными и включают разные вклады в зависимости от типа взаимодействующих частиц. В общем случае суперпозиционный потенциал описывает дальнедействующий кулоновский вклад, короткодействующее отталкивание при перекрытии радиусов твердых сфер частиц и ковалентные двух- и трехчастичные вклады при условии принадлежности рассматриваемых частиц к элементарной структурной группировке.

Потенциальная функция в ионно-ковалентном приближении будет иметь разный вид в зависимости от условий принадлежности частиц одному и тому же или разным элементарным комплексам.

Условие 1: частицы не принадлежат к одному и тому же элементарному комплексу, либо принадлежат к "неправильному" элементарному комплексу, содержащему меньше атомов кислорода. В

этом случае взаимодействие между ними описывается парным сферически симметричным потенциалом:

$$\varphi^{\text{cor+kul}}(r_{ij}) = \varphi^{\text{kul}}(r_{ij}) + \varphi^{\text{cor}}(r_{ij}), \quad (1)$$

содержащем члены, которые можно описать в форме Полинга, наиболее часто используемой при МД-моделировании оксидных расплавов.

$$\varphi^{\text{cor+kul}}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j e^2}{4\pi \epsilon \epsilon_0 r_{ij}^2} \left[1 + \frac{1}{n+1} \text{sign}(q_i q_j) \left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{r_{ij}} \right)^n \right]. \quad (2)$$

Здесь i, j индексы частиц, удовлетворяющих условию 1, r_{ij} - расстояние между ними, q_i, q_j - эффективные заряды ионов, e - заряд электрона, σ_i, σ_j - эффективные радиусы, n - параметр определяющий крутизну отталкивательной ветви.

Условие 2: частицы принадлежат одному "правильному" элементарному комплексу, содержащему характерное для него число атомов кислорода. В этом случае к ионному парному потенциалу добавляются дополнительные двух- и трехчастичные ковалентные вклады.

Двухчастичный потенциал:

$$\varphi(r_{mk}) = \varphi^{\text{cor+kul}}(r_{mk}) + \varphi^{\text{cov}}(r_{mk} - r_0) - \varphi^{\text{cov}}(1,5r_0). \quad (3)$$

Трехчастичный потенциал:

$$\varphi(\theta_{k_m k'}) = \varphi^{\text{cor+kul}}(r_{k k'}) + \varphi^{\text{cov}}(\theta_{k_m k'} - \theta_0) - \varphi^{\text{cov}}(1,5\theta_0), \quad (4)$$

где m - индекс катиона-сеткообразователя в центре элементарной структурной единицы; k и k' - индексы анионов, входящих в комплекс; $r_{mk}, r_{kk'}$ - расстояния между частицами соответствующих типов; r_0 - равновесная длина связи катион-анион, соответствующая минимуму двухчастичного потенциала; $\theta_{k_m k'}$ - валентный угол между частицами типа анион-катион-анион; θ_0 - равновесное значение валентного угла,

соответствующее минимуму трехчастичного потенциала; $1,5r_0$, $1,5\theta_0$ - максимальный радиус и угол действия ковалентных двухчастичных и трехчастичных сил; $\varphi^{\text{cov}}(r_{mk} - r_0)$ - ковалентный двухчастичный потенциал, зависящий от смещения аниона из равновесного положения r_0 ; $\varphi^{\text{cov}}(1,5r_0)$ - значение потенциала двухчастичного ковалентного взаимодействия на расстоянии равном максимальному радиусу действия ковалентных двухчастичных сил; $\varphi^{\text{cov}}(\theta_{kmk'} - \theta_0)$ - ковалентный трехчастичный потенциал, зависящий от деформации валентного угла; $\varphi^{\text{cov}}(1,5\theta_0)$ - значение потенциала трехчастичного взаимодействия при максимальном угле действия трехчастичных ковалентных сил. Введение последних членов в уравнения (3) и (4) позволяет описать в явном виде, выигрыш в энергии при учете ковалентных взаимодействий, сохраняя непрерывность потенциальной функции.

В случае, если элементарный комплекс содержит больше характерного для него числа атомов кислорода, то при МД-моделировании осуществляется проверка всех возможных сочетаний анионов по 3 или 4 и выбирается характерно-координированный комплекс с минимальной энергией. Оставшиеся атомы кислорода считаются не принадлежащими комплексу и расчет их энергий ведется как для условия 1.

Полная потенциальная энергия Φ_m частиц, принадлежащих элементарному комплексу

$$\Phi_m = \sum_k \left[\varphi(r_{mk}) + \sum_{k>k'} \varphi(\theta_{kmk'}) \right]. \quad (5)$$

Полная потенциальная энергия моделируемой системы, с учетом ковалентных взаимодействий внутри элементарного комплекса:

$$U = \sum_{i>j} \varphi(r_{ij}) + \sum_m \Phi_m. \quad (6)$$

Как показали результаты исследований, ковалентные добавки лучше описывать в приближении Китинга:

$$\varphi^{\text{cov}}(r_{\text{mk}} - r_0) = \varphi^{\text{kit}}(\Delta r), \quad \varphi^{\text{kit}}(\Delta r) = \frac{3}{16r_0^2} \alpha_{\text{kit}} (r_{\text{mk}}^2 - r_0^2)^2,$$

$$\varphi^{\text{cov}}(1,5r_0) = \varphi^{\text{kit}}(1,5r_0) \quad (\text{двухчастичное взаимодействие}). \quad (7)$$

α_{kit} - силовая постоянная линейной деформации ковалентной связи.

$$\varphi^{\text{cov}}(\theta_{\text{k m k}} - \theta_0) = \varphi^{\text{kit}}(\Delta \theta), \quad \varphi^{\text{kit}}(\Delta \theta) = \frac{3}{8r_0^2} \beta_{\text{kit}} (\bar{z}_{\text{mk}} \bar{r}_{\text{mk}} - r_0^2 \cos \theta_0)^2$$

$$\varphi^{\text{cov}}(1,5\theta_0) = \varphi^{\text{kit}}(1,5\theta_0), \quad (\text{трехчастичное взаимодействие}) \quad (8)$$

где β_{kit} - силовая постоянная угловой деформации связи.

Используя значения силовых постоянных двух- (α_{MNDO}) и трехчастичного (β_{MNDO}) взаимодействия, получаемых в MNDO-методе, гармоническое приближение и принцип суперпозиции сил были определены наборы потенциальных параметров для систем Si-O, B-O, Al-O. Получены следующие результаты:

Система Si-O: $q_{\text{Si}} = 1,96e$, $q_{\text{O}} = -0,98e$, $\sigma_{\text{Si}} = 0,101$ нм, $\sigma_{\text{O}} = 0,06$ нм, $r_0 = 0,161$ нм, $\theta_0 = 109$ град, $\alpha_{\text{kit}} = 200$ Н/м, $\beta_{\text{kit}} = 150$ Н/м.

Система B-O: $q_{\text{B}} = 0,67e$, $q_{\text{O}} = -0,45e$, $\sigma_{\text{B}} = 0,074$ нм, $\sigma_{\text{O}} = 0,06$ нм, $r_0 = 0,134$ нм, $\theta_0 = 120$ град, $\alpha_{\text{kit}} = 850$ Н/м, $\beta_{\text{kit}} = 280$ Н/м.

Система Al-O: $q_{\text{Al}} = 1,05e$, $q_{\text{O}} = -0,7e$, $\sigma_{\text{Al}} = 0,103$ нм, $\sigma_{\text{O}} = 0,06$ нм, $r_0 = 0,163$ нм, $\theta_0 = 120$ град, $\alpha_{\text{kit}} = 420$ Н/м, $\beta_{\text{kit}} = 120$ Н/м.

Полученные параметры являются входными данными при МД-моделировании индивидуальных оксидов и бинарной системы.

В табл. 1. приведены полные энергии и энергии атомизации для комплексов разной степени сложности, а также средние энергии связи Me-O_m , из которой следует, что значение энергии связи Me-O_m практически не зависит от степени сложности комплекса, с определенным типом сеткообразователя, являясь, следовательно, трансферабельной характеристикой. Так как средняя энергия связи равна энергии разрыва или диссоциации связи, то она может являться

мерой прочности связи. Поскольку энергии связи В-О_М, Si-О_М, Al-О_М соответственно равны (0,95; 0,88; 0,86) 10^{-18} Дж, можно сделать вывод о наибольшей прочности связи между атомами бора и мостикового кислорода и практически равной для Si-О_М и Al-О_М.

Таблица 1.
Энергетические характеристики металл-кислородных комплексов разной степени сложности. Средние энергии связи Me-О_М.

Комплекс	Полная энергия	Энергия атомизации комплекса	Энергия связи
	10^{-18} Дж		
Si-О _М ; $E_{CB} = 1,68 \cdot 10^{-18}$ Дж для Si-O-A			
O	50,61	-	-
Si	13,25	-	-
A	1,91	-	-
SiO ₄ (A ₄)	230,0	6,75	-
Si ₂ O ₇ (A ₆)	404,10	11,90	0,888
Si ₃ O ₁₀ (A ₈)	578,10	17,06	0,888
Si ₅ O ₁₆ (A ₁₂)	925,90	26,94	0,835
B-О _М ; $E_{CB} = 1,72 \cdot 10^{-18}$ Дж для B-O-A			
B	10,29	-	-
BO ₃ (A ₃)	173,00	5,16	-
B ₂ O ₃ (A ₄)	290,02	8,76	0,940
B ₄ O ₉ (A ₆)	524,15	16,04	0,953
B ₅ O ₁₃ (A ₈)	758,26	23,23	0,947
Al-О _М ; $E_{CB} = 1,69 \cdot 10^{-18}$ Дж для Al-O-A			
Al	7,17	-	-
AlO ₃ (A ₃)	169,53	5,08	-
Al ₂ O ₃ (A ₄)	283,42	8,50	0,863
Al ₄ O ₉ (A ₆)	510,77	15,36	0,866
Al ₅ O ₁₃ (A ₈)	738,12	22,14	0,859

На рис. 1 представлены зависимости двухцентровых энергий от расстояния для $Me-O_M$. Глубина потенциальной ямы не коррелирует со средней энергии связи. Наибольшая глубина потенциальной ямы для двухцентровой энергии наблюдается для $Si-O_M$, затем $B-O_M$ и, наконец $Al-O_M$. Кроме того, расстояния, соответствующие минимуму двухцентровой энергии не коррелируют с равновесными длинами связей для $Si-O_M$ и $B-O_M$, отличаясь от них на 0,02 нм, чему, в приближении двухчастичного взаимодействия трудно найти разумное объяснение. Подобные несоответствия не позволяют интерпретировать двухцентровую энергию в качестве потенциальной функции.

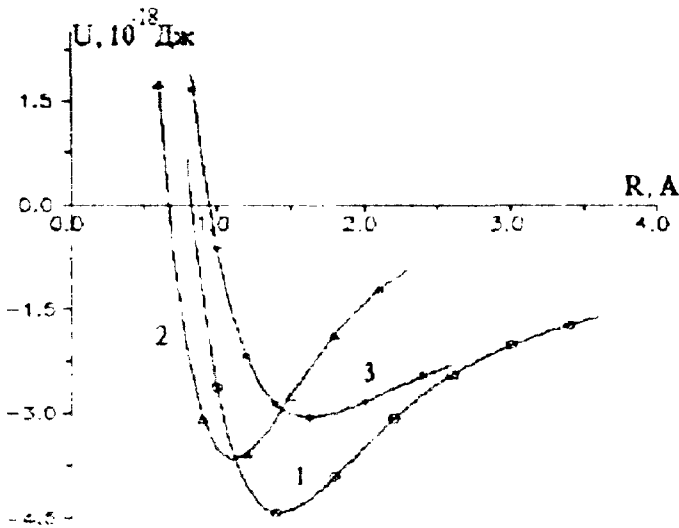


Рис. 1. Двухцентровые энергии $Me-O_M$.

1 - $Si-O_M$; 2 - $B-O_M$; 3 - $Al-O_M$.

В табл. 2. приведены сравнительные характеристики потенциальных функций, рассчитанных разными способами, а на рис. 2. суперпозиционные потенциальные кривые двухчастичного взаимодействия в ионно-ковалентном приближении.

Таблица 2.

Сравнительные характеристики потенциальных функций,
рассчитанных разными способами.

Связь	Энергия связи, 10^{-18} Дж	r_0 , нм	Двухцентровая энергия, 10^{-18} Дж	r_0 , нм	Глубина потенциальной ямы, 10^{-18} Дж	r_0 , нм
B-O _M	0,947	0,134	3,50	1,10	4,05	0,134
Si-O _M	0,888	0,161	4,43	1,40	3,95	0,161
Al-O _M	0,860	0,163	3,07	1,63	3,80	0,163

Все кривые имеют хорошо выраженный потенциальный минимум, соответствующий равновесному расстоянию данной связи, с различной глубиной потенциальной ямы, изменение которой в ряду $B \rightarrow Si \rightarrow Al$ коррелирует с изменением средней энергии связи. Расстояние, соответствующее минимуму потенциальной энергии, совпадает с равновесным расстоянием для данной связи.

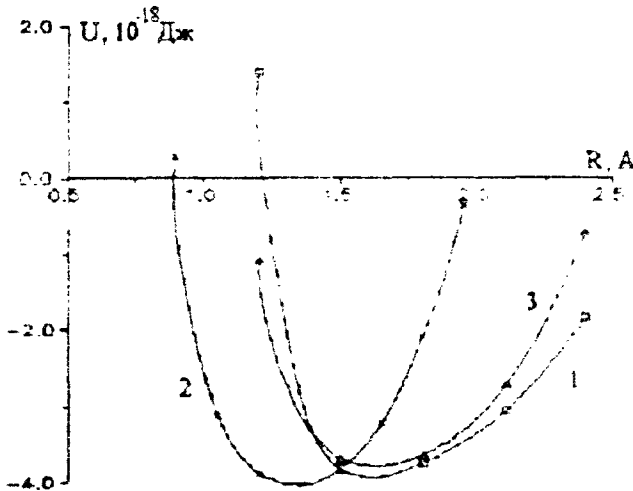


Рис.2. Потенциальные кривые двухчастичного взаимодействия Me-O_M.
Me = 1) Si, 2) B, 3) Al.

В табл. 3 приведены значения вкладов определяющих глубину потенциальной ямы для разных типов связей.

Таблица 3

Значения различных вкладов (10^{-18} Дж) двухчастичного взаимодействия $Me-O_M$.

Связь	$\phi^{cor}(r_0)$	$\phi^{kul}(r_0)$	$\phi^{ku}(1,5r_0)$
Si- O_M	0,19	-2,68	1,45
B- O_M	0,04	-0,52	3,57
Al- O_M	0,08	-1,03	2,85

На рис.3 представлены потенциальные кривые трехчастичного взаимодействия O_M-Me-O_M , которые отличается от монотонно убывающей гиперболической зависимости, соответствующей кулоновскому отталкиванию одинаково заряженных частиц. За счет ковалентной добавки, на потенциальной кривой появляется хорошо выраженный минимум, связанный с равновесным углом соответствующей связи.

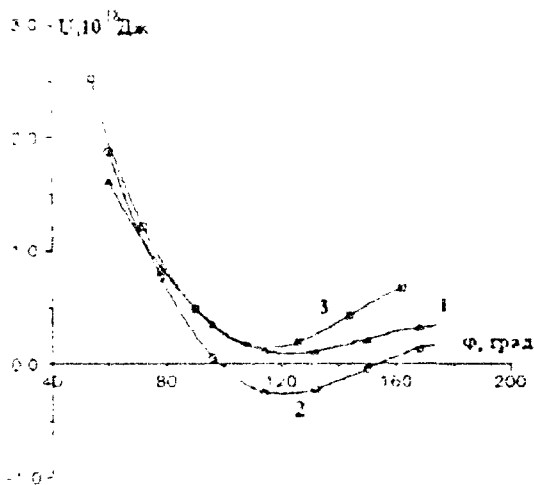


Рис.3. Потенциальные кривые трехчастичного взаимодействия O_M-Me-O_M . $Me=$ 1) Si, 2) B, 3) Al.

Наиболее глубокая яма у O_M -B- O_M , затем O_M -Al- O_M и O_M -Si- O_M .

Поведение потенциальных кривых трехчастичного взаимодействия определяется значениями различных энергетических вкладов приведенных в табл. 4.

Таблица 4.

Значения различных вкладов (10^{-18} Дж) трехчастичного взаимодействия O_M -Me- O_M .

Связь	$\varphi^{\text{cov} + \text{kul}}(\theta_0)$	$\varphi^{\text{kit}}(1,5\theta_0)$	$\varphi(\theta_0)$
O_M -Si- O_M	0,85	0,67	0,18
O_M -B- O_M	0,2	0,46	-0,26
O_M -Al- O_M	0,5	0,29	0,21

Сильное кулоновское отталкивание между отрицательно заряженными атомами кислорода, имеющими наибольший заряд для связи O_M -Si- O_M , приводит к высокому значению энергетического вклада, обусловленного короткодействующим отталкиванием и кулоновским взаимодействием. Однако, за счет большой величины силовой постоянной ковалентного трехчастичного взаимодействия $\beta_{\text{кк}}$ для этой связи, минимум потенциальной трехчастичной энергии оказывается ниже, чем у связи O_M -Al- O_M , хотя атомы кислорода для последней имеют меньший заряд. Тем не менее, для этих связей трехчастичная энергия везде положительна. Минимальный заряд атомов кислорода у связи O_M -B- O_M дает небольшой положительный вклад отталкиовательно-кулоновского взаимодействия в трехчастичную энергию, а сильное ковалентное взаимодействие, с большой величиной $\beta_{\text{кк}}$ понижает энергию до отрицательных значений, в диапазоне углов, близких к равновесному.

В третьей главе обосновывается необходимость создания информационно-исследовательской системы (ИИС) "MD_Melt" и описывается ее интегрированная среда.

При комплексном моделировании методами MNDO и МД разных моделей расплава, резко возрастает объем обрабатываемой и выводимой информации. Возникает потребность адаптации программы MNDO-метода, с целью использования результатов, полученных с ее помощью, в качестве входных параметров для МД-комплекса, появляется необходимость автоматизации контроля входных данных, обработки и хранения результатов, их систематизации, и т.д. Все это требует создания новых пакетов прикладных программ, а также фактографической и литературной баз данных.

Для решения перечисленных проблем возникает необходимость создания информационно-исследовательской системы (ИИС), использующей возможности современной компьютерной техники и телекоммуникаций, позволяющей автоматизировать и интенсифицировать интеллектуальную деятельность исследователя.

ИИС "MD_Melt" представляет собой интегрированную среду на базе ПК IBM-386 и выше, составными частями которой являются: программы компьютерного моделирования, пакеты прикладных программ, пакеты математической, статистической обработки и графического представления данных, база данных, которые связаны между собой локальными интерфейсами.

Основная цель создания ИИС "MD_Melt" - реализация компьютерного эксперимента по комплексному моделированию методами MNDO и МД расплавов, включающего расчет параметров потенциальных функций квантово-химическим полуэмпирическим методом MNDO, молекулярно-динамическое моделирование, автоматизированную комплексную обработку результатов и систематизированный вывод информации.

В табл. 5 приведено программное обеспечение интегрированной среды ИИС "MD_MELT", а ниже описаны основные функции пакетов программ.

Программное обеспечение ИИС MD_MELT.

Интегрированная среда ИИС "MD_MELT"
Пакеты: MD_MNDO
MD_POTENTIAL
МД-комплекс
Пакеты: MD_INPUT
MD_POLIMER
MD_GRAPHIC
MD_PLOT
База данных BD_MD_MELT

1. Пакет прикладных программ MD_MNDO, включающий программу для компьютерного моделирования энергетики и структуры комплексов полуэмпирическим квантовохимическим методом MNDO, локальный интерфейс с текстовым редактором и базой данных, программу обработки данных.

2. Пакет прикладных и расчетных программ MD_POTENTIAL (расчет параметров модельных потенциалов в ионно-ковалентном приближении на основе квантово-химических расчетов, локальный интерфейс с базой данных).

3. МД-комплекс (пакет программ для компьютерного моделирования методом молекулярной динамики физико-химических свойств высокотемпературных неметаллических расплавов), позволяющий оценить взаимосвязь комплекса свойств, включающего энергетические, структурные, термодинамические, спектральные и транспортные характеристики моделируемой системы с характером межчастичных взаимодействий, а также исследовать взаимные корреляции свойств. Дает возможность моделировать самые разнообразные условия (состав, давление, температура, внешние силы), в том числе и такие, которые для реального эксперимента являются недоступными.

4. Пакет прикладных программ MD_INPUT (локальный оконный интерфейс для связи с МД-комплексом, реализующий контролируемый ввод данных в диалоговом режиме). При этом создаются условия позволяющие контролировать текущее состояние системы, редактировать входные и определяемые параметры, автоматически изменять размеры Common-блоков, отслеживать правильность записи в файлы на внешних носителях для предотвращения потери информации, восстанавливать текущее состояние системы при автоматическом перезапуске в случае отказов по питанию, определять время счета и т.д.)

5. Пакет математической обработки MD_POLIMER (осуществляет анализ процессов полимеризации моделируемой системы при слиянии оксидов-сеткообразователей с оксидами-модификаторами.) Его работа основана на выделении комплексов для текущей конфигурации путем "набрасывания сетки ковалентных связей": построение комплексов по принципу перекрытия первых координационных сфер элементарных структурных группировок, с последующей "микро" и "макро"- статистической обработкой полученных данных. Выделяет связи между частицами, координационные числа, комплексы разной степени сложности, объемные пространственные замкнутые цепочки, плоскостные кольца, рассчитывает функции углового распределения.

6. Пакет графического представления данных MD_GRAPHIC (визуализация результатов работы комплекса MD_Melt с помощью компьютерной графики). Его возможности: "анимация" эволюции моделируемой системы: - показ движения входящих в систему частиц; отображение связей между частицами; движения и трансформации комплексов; вывод векторов, компонент и составляющих сил, действующих между частицами; прорисовка траекторий движения выбранных частиц; распечатка выбранной графической информации на принтере.

7. Пакет графического представления данных MD_PLOT (скоростная отрисовка графиков).

8. База данных BD_MD_MELT (база фактографических и библиографических данных). Предусматривает поиск по авторам, ключевым словам, элементам названий и т. д. Глубина поиска до 4-х вложений.

Затем рассматривается методика расчетов и основные этапы работы адаптированной программы MNDO.

Описывается методика компьютерного эксперимента по методу молекулярной динамики. При этом используется "модель частиц", т. е. имеется четкое взаимнооднозначное соответствие между физическими частицами и частицами вычислительной модели: каждый атом соответствует одной частице, и характеристики этой частицы такие же, как у атома. Моделируемые системы являются коррелируемыми. В основу математической модели для компьютерного моделирования оксидных расплавов положено ионно-ковалентное приближение, основные моменты которого отражены в табл. 6-8.

Таблица 6.

Параметры модельных частиц в ионно-ковалентной модели.

МОДЕЛЬ СИСТЕМЫ	
физическая частица атом или ион	параметры i модельной частицы
	m_i - масса
	q_i - заряд
	σ_i - радиус жесткой сферы
	\vec{r}_i - радиус-вектор
	\vec{v}_i - скорость
	d_0 - равновесная длина связи
	θ_0 - равновесный валентный угол
	силовые константы ковалентного:
	α_{kij} - двухчастичного взаимодействия
	β_{kij} - трехчастичного взаимодействия

Приближения, используемые в модели для расчета энергии и сил

<p>Полная потенциальная энергия системы:</p> $U = \sum_{i>j} \varphi(r_{ij}) + \sum_m \varphi_m$
<p>$\varphi(r_{ij})$ - Ионное приближение для двухчастичного потенциала:</p>
<p>$\varphi_m = \sum_k \left[\varphi(r_{mk}) + \sum_{k>k'} \varphi(\theta_{kmk'}) \right]$ - Потенциальная энергия элементарной структурной группировки</p>
<p>$\varphi(r_{mk})$ - двухчастичный ковалентный потенциал</p>
<p>$\varphi(\theta_{kmk'})$ - трехчастичный ковалентный потенциал</p>
<p>Полная сила, действующая на i частицу:</p>
<p>не принадлежащую к элементарной группировке</p> $\vec{F}_i = \sum_j - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}}$
<p>принадлежащую к элементарной группировке:</p> <p>в случае $i=m$ (индекс атома-сеткообразователя, k-индекс атома кислорода)</p> $\vec{F}_i = \sum_j - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} - \sum_k \left[\frac{\partial \varphi^{\text{cov}}(r_{mk})}{\partial r} \frac{\vec{r}_{mk}}{r_{mk}} \right]$ <p>в случае $i = k$ (индекс атома кислорода)</p> $\vec{F}_i = \sum_j - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} - \left(\frac{\partial \varphi^{\text{cov}}(r_{mk})}{\partial r} \right) \frac{\vec{r}_{mk}}{r_{mk}} - \sum_{k>k'} \left(\frac{\partial \varphi^{\text{cov}}(\theta_{kmk'})}{\partial \theta} \right) \vec{e}_\theta$

**Дифференциальные и дискретные уравнения движения,
используемые в модели.**

Классические дифференциальные уравнения	
$\frac{d\vec{r}_i(t)}{dt} = \vec{v}_i(t)$	$\vec{F}_i(t) = m_i \frac{d\vec{v}_i(t)}{dt}$
Конечно-разностные уравнения: алгоритм Бимена	
$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t) \cdot \Delta t + [4\vec{a}_i(t) - \vec{a}_i(t - \Delta t)]\Delta t^2/6$	
$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \Delta t/6 \cdot [2\vec{a}_i(t + \Delta t) + 5\vec{a}_i(t) - \vec{a}_i(t - \Delta t)]$	

Описаны начальные и граничные условия, раскрыты основные фазы моделирования, дана общая характеристика структуры программного МД-комплекса и описаны основные программные функции, показана система формирования файлов, приведены результаты тестового моделирования для NaCl, приведена методика расчета погрешностей.

Показаны основные возможности вновь разработанных пакетов прикладных программ, входящих в состав ИИС "MD_Melt".

В четвертой главе изложена методика расчета физико-химических свойств расплавов, определяемых в рамках ИИС "MD_MELT".

Всю информацию, получаемую при работе ИИС "MD_MELT", можно распределить по семи блокам, содержащим близкие по физическому смыслу характеристики.

1. Параметры потенциала в ионно-ковалентной модели расплава:

q - заряд частицы, σ - радиус частицы, d_0 - равновесная длина связи, θ_c - равновесный валентный угол, α_k - силовая постоянная ковалентного двухчастичного взаимодействия, β_{kl} - силовая постоянная ковалентного трехчастичного взаимодействия

2. Энергетические параметры:

E^{kin} - кинетическая энергия, U^{pot} - потенциальная энергия, U - полная энергия, Ψ - вириал сил, T - температура.

3. Структурные характеристики:

$g(r)_{\alpha-\beta}$ - функции радиального распределения частиц типа $\alpha-\beta$,
 $g(\theta)_{\alpha-\beta-\alpha}$ - функции углового распределения частиц типа $\alpha-\beta-\alpha$, длины связей, координационные числа, средние углы между связями.

4. Термодинамические параметры:

T - температура, P - давление, C_v , C_p - теплоемкости при постоянном объеме и давлении, β_t , β_s - изотермическая и адиабатическая сжимаемости, α_p - коэффициент термического расширения, γ_v - коэффициент термического давления.

5. Кинетические коэффициенты:

автокорреляционные функции, среднеквадратичные смещения, D - коэффициент диффузии, η_v , η - объемная и сдвиговая вязкость, χ - теплопроводность, ξ - электропроводность.

6. Спектральные характеристики :

Полнота распределения колебательных состояний, инфракрасные спектры поглощения.

7. Степень полимеризации системы:

$f_{T(\text{part})}$ - функции распределения комплексов T по характеристическим параметрам $\{\text{part} = T_{ip}, N, \Sigma_{\text{cm}}, \Sigma_O, \Sigma_{O^-}, \Sigma_{O_m}\}$, $\bar{t}_{T(\text{part})}$ - функции распределения времени жизни комплексов, D_{O_m} , D_{O^-} , $D_{O_{\text{free}}}$ - доли мостикового концевой и свободного кислорода, Q(part) - зарядность комплексов, D(group) - доли замкнутых структурных группировок разной степени сложности, $D(N_{\text{ring}})$ - доли плоскостных N-членных колец.

Приведены формулы, по которым рассчитываются энергетические параметры, дается краткое описание процедуры Эвальда, используемой при моделировании, описываются способы расчета структурных параметров, раскрываются альтернативные методики расчета термодинамических свойств, кратко излагаются основы теории линейного

отклика Кубо, которая используется для построения автокорреляционных функций (АКФ) кинетических коэффициентов переноса, показываются принципы расчета спектральных характеристик, на основе Фурье-преобразований АКФ.

Описывается разработанная методика оценки степени полимеризации системы, через построение функций распределения комплексов по ряду, перечисленных выше, характеристических параметров (parm).

Величина стоящая в скобках является тем характеристическим параметром (parm), по которому рассчитывается соответствующая функция распределения. Например, для parm=Tip:

$$f_{T(\text{Tip})} = \frac{\sum_i K_{T(\text{Tip})_i}}{\sum_j K_{T_j}} \quad (9)$$

где $f_{T(\text{Tip})}$ - доля комплексов одинакового типа $T(\text{Tip})$; $K_{T(\text{Tip})_i}$ - число конфигураций на которых живет комплекс $T(\text{Tip})_i$, сумма в числителе берется по всем комплексам этого типа; K_{T_j} - число конфигураций на которых живет любой комплекс T_j , сумма в знаменателе берется по всем j имеющимся комплексам.

Аналогичным образом можно построить функции распределения времени жизни комплексов в зависимости от характеристических параметров комплексов: $\bar{\tau}$ - среднее время жизни комплекса $T(\text{parm})$.

$$\bar{\tau}_{T(\text{parm})} = \frac{\sum_i \tau_{T(\text{parm})_i}}{i} \quad (10)$$

где $\tau_{T(\text{parm})_i}$ - время жизни i комплекса T с одинаковым характеристическим параметром parm; сумма берется по всем комплексам с одинаковым характеристическим параметром.

Расчет долей свободного, мостикового и концевого атомов кислорода в системе производился по формулам:

$$D_{O_m} = \frac{\sum_k N_{Omk}}{N_{O^-} \cdot N_{\text{conf}}} \quad D_{O^-} = \frac{\sum_k N_{O^-k}}{N_{O^-} \cdot N_{\text{conf}}}, \quad (11)$$

$$D_{O_{\text{free}}} = 1 - (D_{O_m} + D_{O^-}),$$

где D_{O_m} - доля мостикового кислорода, D_{O^-} - доля концевых и $D_{O_{\text{free}}}$ - свободного кислорода в системе, N_{Omk} , N_{O^-k} - количество мостиковых и концевых атомов кислорода на k конфигурации, суммирование ведется по всем k конфигурациям, N_{conf} - полное число конфигураций в фазе.

Доли плоскостных колец разной размерности:

$$D(\text{ring})_n = \frac{\sum_k N_{\text{ring}}(n, k)}{\sum_k \sum_n N_{\text{ring}}(n, k)}, \quad (12)$$

где $N_{\text{ring}}(n, k)$ - число колец n -й размерности на k -конфигурации

Зарядность комплексов - $Q(\text{parm})$:

$$Q(\text{parm}) = \sum_{\text{cat}} n \cdot \sum_{O_{\text{nonoxidic}}} n, \quad (13)$$

где суммирование производится по числу связей тех типов частиц, которые указаны в нижних индексах сумм.

В пятой главе приведены результаты моделирования трех индивидуальных оксидных расплавов SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 и бинарной системы SiO_2 - CaO для пяти составов. Основная этих исследований заключалась в демонстрации работоспособности информационно-исследовательской системы и сравнении результатов моделирования, осуществлявшихся для двух моделей расплава: ионной и ионно-ковалентной. Для SiO_2 исследованы температурные зависимости свойств, а для оксидов бора и алюминия приведены результаты при температуре моделирования близкой к температуре плавления соответствующей системы. На примере бинарной системы подробно иллюстрируется методика оценки степени полимеризации системы.

Оксид кремния. Температурное моделирование SiO_2 проводилось для трех вариантов моделей: ионной, ионно-ковалентной с учетом двухчастичного взаимодействия внутри элементарных структурных группировок и ионно-ковалентной с учетом двух- и трехчастичного взаимодействия внутри элементарных структурных группировок.

Проведен анализ используемых потенциальных и силовых функций, исследована энергетика и топология системы, определены функции радиального и углового распределения, исследованы температурные зависимости длин связей и координационных чисел. Результаты моделирования показывают, что как в ионной, так и в ионно-ковалентной моделях траектории частиц "локализованы" около их положений равновесия. Для всех трех приближений частицы совершают колебательные движения около положений равновесия, причем амплитуда колебаний уменьшается с понижением температуры, что ведет к уменьшению средне-квадратичных отклонений частиц. Средние положения равновесия у частиц практически не меняются для всего диапазона моделируемых температур. Элементарные комплексы сохраняются и не флуктуируют по объему.

На рис.4 приведены функции углового распределения в ионной и ионно-ковалентной моделях расплава при трех различных температурах. Обе модели правильно воспроизводят тетраэдрическую координацию кремния. Однако, на рис.4 виден и главный дефект ионной модели расплава - более широкое распределение углов O-Si-O, чем в случае реального аморфного оксида кремния. Полуширина кривой распределения изменяется от 20 град при $T=4000$ К до 15 град при $T=2000$ К. Для ионно-ковалентной модели полуширина углового распределения составляет 12 град при $T=4000$ К и 7 град при $T=2000$ К.

В ионно-ковалентной модели воспроизводится базисная тетраэдрическая структура с практически неискаженными SiO_4 тетраэдрами и высокой степенью упорядоченности структурной сетки, а

в ионной - тетраэдрическая структура с искаженными SiO_4 тетраэдрами и заниженной степенью упорядоченности структурной сетки расплава.

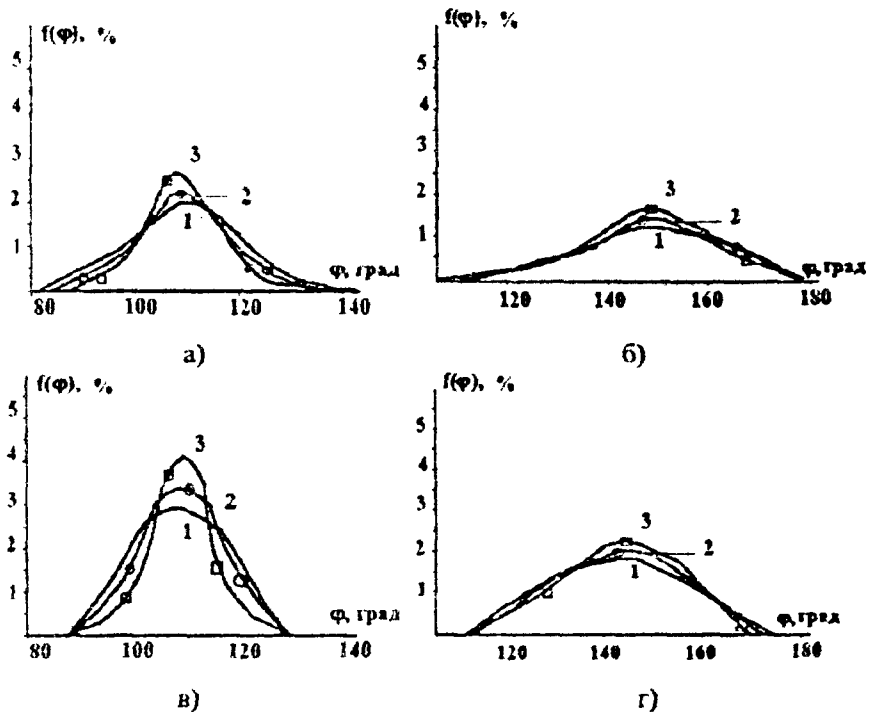


Рис.4. Функции углового распределения при трех температурах для ионной (а, в) и ионно-ковалентной (б, г) моделей расплава.

1: $T=4000\text{K}$, 2: $T=3000\text{K}$, 3: $T=2000\text{K}$

а, б - φ - O-Si-O, в, г - φ - Si-O-Si

Результаты сравнения полученных термодинамических величин и имеющихся экспериментальных данных для C_p - молярной теплоемкости при постоянном давлении, β_s , β_l - адиабатической и изотермической сжимаемости, γ_v - термического коэффициента давления, α_p - коэффициента объемного теплового расширения показывают, что термодинамические свойства в целом достаточно хорошо описываются как в ионной, так и в ионно-ковалентной моделях расплава. Различие в ионной модели не превышает 15%, в ионно-ковалентной 12%.

Коэффициенты диффузии частиц, рассчитанные в ионной и ионно-ковалентной моделях, незначительно отличаются друг от друга. Коэффициент диффузии кремния с понижением температуры уменьшается от $3,89 \cdot 10^{-9}$ м²/с при 4000 К, до $0,1 \cdot 10^{-9}$ м²/с при температуре плавления, соответственно у кислорода от $5,4 \cdot 10^{-9}$ м²/с до $0,25 \cdot 10^{-9}$ м²/с. Экспериментальное значение коэффициента диффузии кремния составляет $0,12 \cdot 10^{-9}$ м²/с, а коэффициента диффузии кислорода $(0,01 - 0,40) \cdot 10^{-9}$ м²/с.

На рис. 5 приведена температурная зависимость логарифма вязкости. Для ионной модели значения коэффициента вязкости практически не зависят от температуры и лежат в пределах $(0,8 - 0,5) \cdot 10^{-2}$ Па·с. В ионно-ковалентной модели наблюдается увеличение коэффициента вязкости от 0,098 Па·с до 4,6 Па·с при уменьшении температуры от 4000 К до 2000 К. Значения коэффициента вязкости, полученные в ионно-ковалентной модели, гораздо ближе к экспериментальным данным, которые для температур близких к температуре плавления SiO₂ имеют порядок $10^2 - 10^3$ Па·с, тем не менее отличаются от них почти на порядок. Отличие для ионной модели составляет три порядка.

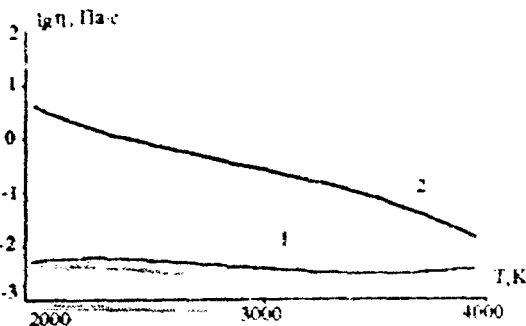


Рис. 5. Температурные зависимости коэффициента вязкости η в ионной (1) и ионно-ковалентной (2) моделях

На рис.6 приведена температурная зависимость коэффициентов теплопроводности для обеих моделей. Теплопроводность, рассчитанная в ионной модели, имеет значения в пределах от 8 до 15 Вт/(м·К), а в ионно-ковалентной модели от 2 до 4 Вт/(м·К). Экспериментальные значения теплопроводности оксида кремния вблизи температуры плавления составляют 2-6 Вт/(м·К).

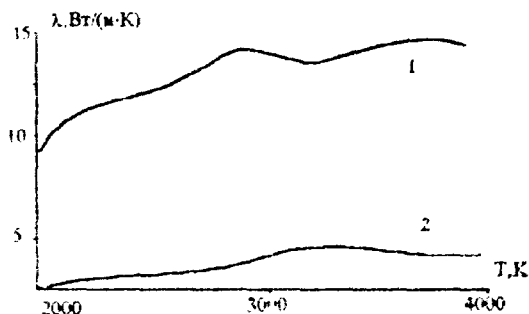


Рис.6. Температурные зависимости коэффициента теплопроводности λ в ионной (1) и ионно-ковалентной(2) моделях.

На рис.7 приведена температурная зависимость электропроводности расплавленного SiO_2 . В ионной модели электропроводность, при понижении температуры, уменьшается от 160 См до 40 См, в ионно-ковалентной электропроводность имеет меньшие значения и изменяется, при тех-же условиях от 25 См до 1.6 См. Экспериментальные значения электропроводности вблизи температуры плавления имеют порядок $1-10^3$ См по данным разных авторов. Как и в предыдущих случаях, наблюдается улучшение значений моделируемой величины коэффициента электропроводности в ионно-ковалентной модели на два порядка по сравнению с ионной, тем не менее, совпадения с экспериментальными данными нет. Расхождение полученных данных с экспериментальными для вязкости и электропроводности, кроме предположения о необходимости учета квантово-механических эффектов при описании межчастичных

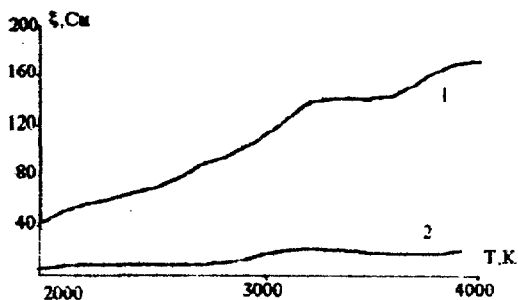


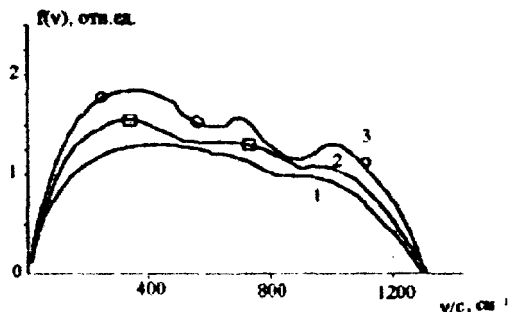
Рис.7. Температурные зависимости коэффициентов электропроводности ξ в ионной(1) и ионно-ковалентной (2) моделях.

взаимодействий, возможно, связано с самой методикой расчета кинетических коэффициентов.

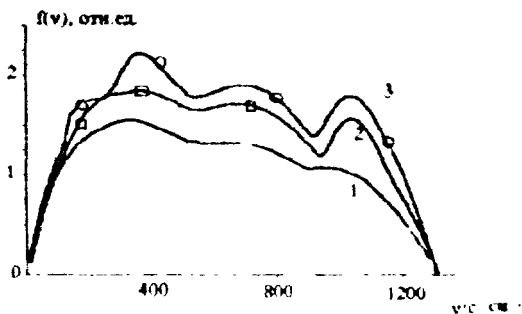
На рис. 8 приведены кривые плотности распределения колебательных состояний. Полученные результаты можно сопоставить с ИК спектрами поглощения кварцевого стекла высокой чистоты.

Экспериментальные спектры в ИК-диапазоне имеют пики поглощения при $1/\lambda = 476,2 \text{ см}^{-1}$, $1/\lambda = 800 \text{ см}^{-1}$, $1/\lambda = 1111 \text{ см}^{-1}$, первый из которых порождается поглощением на деформационных колебаниях Si-O-Si и O-Si-O, а два следующих - поглощением на симметричных ($\leftarrow \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \rightarrow$) и антисимметричных ($\leftarrow \text{Si} - \text{O} \rightarrow \leftarrow \text{Si}$) валентных колебаниях.

В ионной модели пик поглощения за счет деформационных колебаний выражен плохо, два других максимума воспроизводятся тоже достаточно приблизительно. В ионно-ковалентной модели первый пик просматривается хорошо, остальные пики также выражены более четко. Это связано с тем, что в модели имеется явная зависимость гамильтониана от валентного угла через силовую постоянную трехчастичного ковалентного взаимодействия. Кроме того, высота пиков возрастает за счет введения в потенциал силовой постоянной двухчастичного взаимодействия, которая селективирует колебания с соответствующей частотой.



а)



б)

Рис 8 Кривые распределения плотности колебательных состояний для разных температур T в ионной (а) и ионно-ковалентной (б) моделях
1- $T=4000$ К, 2- $T=3000$ К, 3- $T=2000$ К.

Подобным образом были исследованы расплавы оксидов бора и алюминия, при моделировании которых проявились аналогичные закономерности. Частицы совершают колебательные движения около положений равновесия, для которых слабо выражено диффузионное движение. В ионно-ковалентной модели элементарные комплексы BO_3 и AlO_3 сохраняются и не флуктуируют по объему. В ионной модели для расплава Al_2O_3 такую структурную группировку выделить не удалось. Угловые распределения \sim на 6 град шире в ионной модели. Термодинамические параметры воспроизводятся приблизительно

одинаково. Коэффициенты переноса, которые приведены в табл.9-10 и, полученные по ним спектральные кривые ближе к экспериментальным данным в ионно-ковалентной модели.

Таблица 9.

Кинетические коэффициенты для расплава V_2O_5 при $T=1000$ К.

параметр	значение		метод	эксперимент
	ИМ	ИКМ		
$D_B, 10^9 \text{ м}^2/\text{с}$	0,17	0,14	АКФ	
	0,13	0,12	Msd	
$D_O, 10^9 \text{ м}^2/\text{с}$	0,26	0,24	АКФ	0,01-0,4
	0,23	0,19	Msd	
$\eta, \text{Па с}$	0,06	1,5		2,16
$\xi, \text{См}$	200	85		70
$\lambda, \text{Вт}/(\text{м К})$	12	5		1-5

Таблица 10.

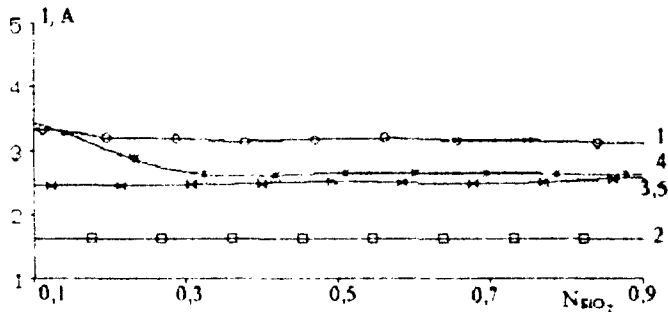
Кинетические коэффициенты для расплава Al_2O_3 при $T=2350$ К.

параметр	значение		метод	эксперимент
	ИМ	ИКМ		
$D_{Al}, 10^9 \text{ м}^2/\text{с}$	0,39	0,33	АКФ	~0,4
	0,41	0,29	Msd	
$D_O, 10^9 \text{ м}^2/\text{с}$	0,46	0,42	АКФ	0,01-0,4
	0,40	0,36	Msd	
$\eta, \text{Па с}$	0,02	0,06		2,16
$\xi, \text{См}$	230	190		220
$\lambda, \text{Вт}/(\text{м К})$	7	1,5		1-5

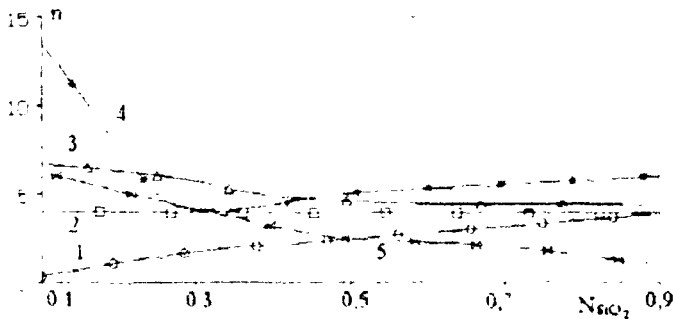
Из всего вышеизложенного следует, что результаты моделирования в ионно-ковалентной модели ближе к экспериментальным данным, чем в ионной. Это связано с тем, что потенциал, используемый в ионно-ковалентной модели, более адекватно воспроизводит характеристики связи Me-Oм, геометрию элементарного структурного комплекса, учитывает ковалентные силы, действующие между частицами

При моделировании системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ исследовались концентрационные зависимости свойств в ионно-ковалентной модели расплава. Для всех типов частиц были получены ФРП, по которым определялись длины связей и координационные числа.

Зависимость длин связей и координационных чисел от состава приведена на рис. 9. Длины связей как для Si-O, так и для Ca-O практически не зависят от состава моделируемой системы, сохраняя значения близкие к соответствующим величинам в чистых оксидах.



а)



б)

Рис.9. Зависимость длин связей l (а) и координационных чисел n (б) от состава расплава $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$.

1: Si-Si, 2: Si-O, 3: Ca-O, 4: O-O, 5: O-Ca.

Длина связи Si-O равна 0,162 нм, для Ca-O ее значение составляет 0,244 нм, что удовлетворительно согласуется с экспериментом. Длина связи Si-Si при увеличении концентрации SiO_2 уменьшается от 0,35 нм

до 0,32 нм. Длина связи O-O от 0,32 при малом содержании SiO_2 постепенно уменьшается до 0,262 при 0,89 SiO_2 . Этот результат коррелирует с данными для чистых оксидов. Такой ход зависимости можно объяснить тем, что увеличению содержания SiO_2 образуется большее число тетраэдрических комплексов, связанных между собой ковалентными силами, что приводит к увеличению числа мостиковых атомов кислорода и взаимному уменьшению расстояний между ними. Таким образом, при перестройке структуры изменяется и среднее расстояние между анионами кислорода.

Координационное число Si-O в расплавах системы практически не меняется и равно 4, что говорит о наличии четырехкоординированных элементарных тетраэдрических комплексов даже при малом содержании SiO_2 . Координационное число O-Ca от 5,8 в области с большим содержанием CaO уменьшается до 1,5 в области составов с малым содержанием CaO, что можно объяснить дефицитом атомов Ca в этом случае. По тем же причинам, подобным образом ведет себя координационное число Si-Ni.

Определялись функции углового распределения частиц разного сорта, по которым были рассчитаны средние углы между связями различного типа.

С целью определения степени полимеризации расплавов исследуемой системы были построены гистограммы распределения комплексов по характеристическим параметрам. Анализ полученных гистограмм показывает, что в области концентраций $N_{\text{SiO}_2} = (0 - 0,5)$, основными структурными группировками являются тетраэдры SiO_4 , концентрация которых достигает максимума при $N_{\text{SiO}_2} = 0,32$. В области кислых составов, начиная с $N_{\text{SiO}_2} = 0,5$ интенсивно увеличивается концентрация сложных кремне-кислородных группировок, количество которых приближается к единице при $N_{\text{SiO}_2} = 0,61$. В промежуточной области (0,1-0,6) N_{SiO_2} появляются группировки, содержащие от двух до 30 атомов кремния. Доля этих группировок изменяется от 0,05 до 0,5 $f(S_{\text{max}})$.

На рис.10 приведены доли плоскостных многочленных колец в зависимости от состава расплава, а на рис.11 - доли структурных замкнутых группировок разной сложности в зависимости от состава.

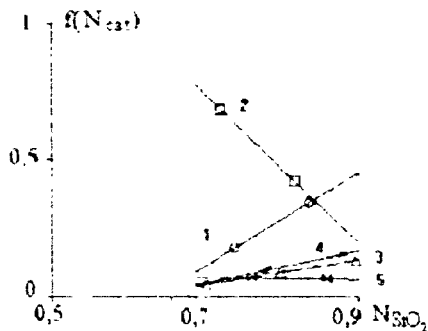


Рис.10. Доли плоскостных многочленных колец в зависимости от числа катионов N_{cat} в кольце.

$N_{cat} = 1) - 4, 2) - 5, 3) - 6, 4) - 7, 5) - 8.$

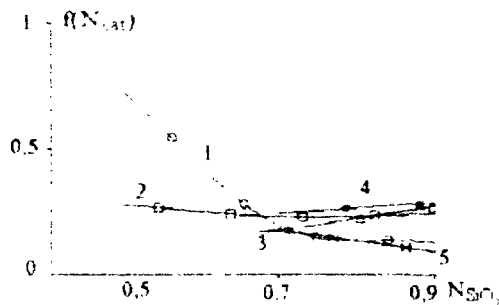


Рис.11. Доли структурных замкнутых группировок в зависимости от числа катионов N_{cat} в группировке.

$N_{cat} = 1) - 4, 2) - 5, 3) - 6, 4) - 7, 5) - 8.$

Плоскостные кольца существуют только в области составов $(0,7-0,9) N_{SiO_2}$ и включают в себя от 4 до 8 катионов кремния. Для состава $0,7 N_{SiO_2}$ преобладают пятичленные кольца, а в составе $0,9 N_{SiO_2}$ - четырехчленные. Доли колец с большим содержанием катиона сеткообразователя незначительны. Структурные замкнутые группировки отличаются от колец тем, что входящие в них атомы не принадлежат одной плоскости. Как следует из рис.11, такие структурные

образования имеются уже при составе 0,5 N_{SiO_2} и содержат 4 или 5 атомов Si. Для диапазона составов (0,7-0,9) N_{SiO_2} их доля уменьшается и появляются замкнутые группировки содержащие 6,7,8 атомов кремния.

На рис.12 приведены данные по распределению свободного (O^{2-}), концевой (O^-) и мостикового (O^0) кислорода в зависимости от состава расплава. Концентрация свободного кислорода (O^{2-}) равна единице при $N_{CaO}=1$ и снижается до нуля при $N_{SiO_2}=0,5$. Количество концевой кислорода характеризуется ассиметричной параболической зависимостью, максимум которой ($n_{O^{2-}}=0,7$) соответствует составу $N_{SiO_2}=0,35$. Начиная с состава 0,3 N_{SiO_2} появляется мостиковый кислород, концентрация которого возрастает до единицы с увеличением N_{SiO_2} и который характеризует степень полимеризации системы.

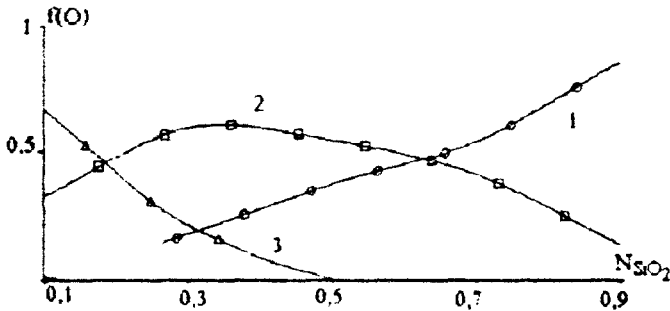


Рис. 12. Доли кислорода разного типа.

1 - мостиковый, 2- концевой, 3- свободный кислород.

Результаты расчета термодинамических свойств системы в зависимости от состава, приведены на рис.13. Все кривые хорошо коррелируют по конечным и начальным точкам, соответствующим значениям чистых компонент. Например, кривые мольной теплоемкости при увеличении мольной доли SiO_2 возрастают и стремятся к значению 90 Дж/(моль К) при 0,9 SiO_2 от первоначального 35 Дж/(моль К), соответствующего 0,91 CaO. Подобным образом ведет себя и адиабатическая сжимаемость, увеличиваясь от значения $1 \cdot 10^{11}$ м²/Н для преобладающего содержания CaO, до $1,8 \cdot 10^{11}$ м²/Н для

расплавов с преобладанием SiO_2 . Такое же плавное изменение в зависимости от состава наблюдается и для коэффициента термического расширения. Наблюдается постепенный рост этой величины от значений 0,85 для 0,09 SiO_2 до 1,65 для 0,9 SiO_2 .

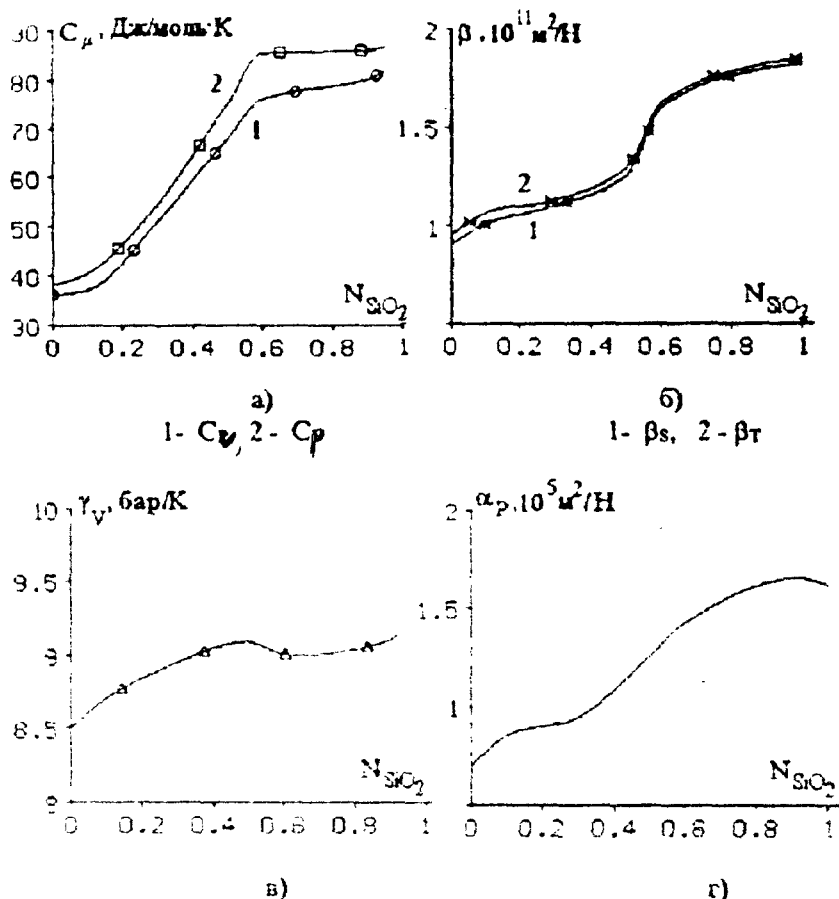


Рис.13. Концентрационные зависимости термодинамических параметров: а) мольной теплоемкости при постоянном объеме C_v и постоянном давлении C_p , б) изотермической β_T и адиабатической β_s , сжимаемостей, в) коэффициента термического давления γ_v , г) коэффициента термического расширения α_p .

Таким образом, зависимость термодинамических свойств от состава бинарной системы имеет вид гладкой кривой, стремящейся в крайних точках к значениям, характерным для чистых компонент. Соответствие модельных и экспериментальных результатов говорит о возможности применения ионно-ковалентной модели для расчета термодинамических свойств смешанных оксидных систем, содержащих катионы модификаторы и катионы сеткообразователи.

Для оценки транспортных свойств расплавов системы $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ в ионно-ковалентной модели, были рассчитаны кинетические коэффициенты переноса, которые приведены на рис.14.

Вязкость в системе $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ возрастает почти на порядок при увеличении мольной доли SiO_2 от 0,1 до 0,9. Это происходит вследствие увеличения числа атомов Si, образующих тетраэдрические комплексы, с сильной ковалентной связью, что затрудняет свободную диффузию связанных частиц. При большом содержании CaO в системе преобладают ионные силы, увеличивается подвижность ионов Ca и O, что приводит к значительному уменьшению вязкости расплава.

Сравнение электропроводности, рассчитанной в ионно-ковалентной модели расплава, с имеющимися экспериментальными данными, показывает их удовлетворительное согласие. Зависимость электропроводности имеет вид гладкой кривой с минимумом для состава 0,61 SiO_2 . Такой ход зависимости объясняется действием двух факторов: изменением количества атомов-сеткообразователей в расплаве и разными температурами моделирования составов системы. Увеличение числа атомов Si, с повышением мольной доли SiO_2 , ведет к резкому понижению электропроводности, но так как электропроводность также как коэффициенты диффузии зависит от температуры, при которой проводится эксперимент, то более высокие температуры моделирования приводят к повышению значений этих характеристик. Поэтому, например, для состава 0,89 SiO_2 получаются несколько большие значения электропроводности, чем для состава 0,61 SiO_2 , так

как несмотря на относительно большее количество атомов кремния во втором составе, его температура гораздо выше, чем у первого.

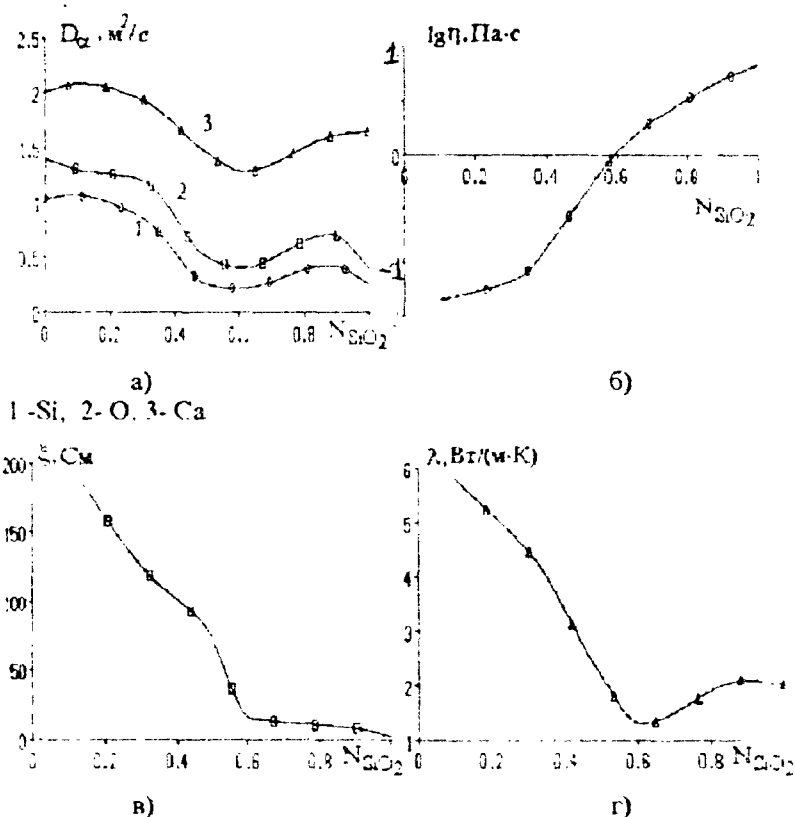


Рис. 14 Концентрационная зависимость кинетических коэффициентов переноса: а) коэффициенты диффузии, б) логарифм вязкости, в) электропроводность, г) теплопроводность.

Подобные закономерности в поведении наблюдаются и для теплопроводности. Ход ее зависимости очень похож на поведение электропроводности и объяснения этому аналогичны проведенным для электропроводности. Экспериментальных данных по теплопроводности исследуемой бинарной системы не обнаружено.

Таким образом, поведение всех кинетических коэффициентов переноса, рассчитанных в ионно-ковалентной модели коррелирует между собой и удовлетворительно согласуется с имеющимися экспериментальными данными, что говорит об адекватности физико-математической модели расплава, используемой при моделировании.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ.

1. Разработан метод расчета параметров потенциала в ионно-ковалентном приближении, с учетом двух- и трехчастичного ковалентного взаимодействия внутри элементарных структурных группировок, на основе полумпирических квантово-химических расчетов методом MNDO. Впервые рассчитаны параметры потенциальных функций для ряда оксидов-сеткообразователей с применением этого метода. Проведено сравнение основных характеристик полученных потенциальных кривых с экспериментальными данными.

2. Для реализации комплексного эксперимента методами MNDO и МД создана информационно-исследовательская система "MD_Melt", в интегрированную среду которой входят: комплекс программ по молекулярно-динамическому моделированию, пакет программ для моделирования методом MNDO, пакеты прикладных программ для математической, статистической и графической обработки данных, базы библиографических и фактографических данных; все составные части интегрированной среды связаны через локальные оконные интерфейсы.

3. Разработана методика оценки степени полимеризации системы, через расчет функций распределения комплексов по шести характеристическим параметрам: $\text{part} = \text{Tip}, N, \Sigma_{\text{cat}}, \Sigma_0, \Sigma_{0-}, \Sigma_{\text{отн}}$. Кроме функций распределения по ней можно определить доли замкнутых структурных группировок разной степени сложности, доли плоскостных многочленных колец разной размерности, зарядность

комплексов, времена их жизни, доли мостикового, концевого и свободного кислорода.

4. Температурное моделирование SiO_2 показало, что средние длины связей и координационные числа Si-O в ионно-ковалентной модели не зависят от температуры. При этом воспроизводится базисная тетраэдрическая структура с практически неискаженными SiO_4 тетраэдрами и высокой степенью упорядоченности структурной сетки. В ионной модели - комплексы и сетка значительно искажены.

Термодинамические параметры в целом достаточно хорошо воспроизводятся в обеих моделях. Различие с имеющимися экспериментальными данными составляет в ионной модели 15%, в ионно-ковалентной 12%.

Определены температурные зависимости кинетических коэффициентов переноса. Коэффициенты диффузии имеют близкие значения в обеих моделях. Значения коэффициентов вязкости и электропроводности в ионно-ковалентной модели гораздо ближе к экспериментальным данным, отличаясь на два порядка от значений полученных в ионной модели, тем не менее, не попадают в экспериментальный интервал. Коэффициент теплопроводности в ионно-ковалентной модели практически совпадает с экспериментальным.

Сравнение основных характеристик кривых плотности распределения колебательных состояний с ИК-спектрами поглощения кварцевого стекла показывает, что результаты моделирования в ионно-ковалентной модели ближе к экспериментальным данным, чем в ионной.

5. Результаты моделирования расплавов оксидов бора и алюминия дают элементарные структурные единицы BO_3^{\ominus} и AlO_4^{\ominus} в ионно-ковалентной модели. В ионной модели для расплава Al_2O_3 подобную элементарную группировку выделить не удастся. Полученные в ИКМ функции радиального распределения, углового распределения, распределения комплексов по характеристическим параметрам, длины

связей и координационные числа, говорят о том, что структура расплавов представляет собой трехмерную сеть, с мало искаженными элементарными комплексами, связанными через мостиковый кислород.

Термодинамические свойства достаточно адекватно воспроизводятся в обеих моделях. Коэффициенты диффузии, рассчитанные в разных моделях попадают в интервал экспериментальных данных. Значения коэффициентов вязкости, электропроводности и теплопроводности, основных параметров кривых распределения плотности колебательных состояний, полученных в ионно-ковалентной модели, гораздо ближе к экспериментальным данным, чем результаты расчетов в ионной модели.

6. Для бинарной системы SiO_2 - CaO для пяти составов были исследованы концентрационные зависимости свойств в ионно-ковалентной модели расплава. Длины связей как для Si-O , так и для Ca-O практически не зависят от состава моделируемой системы, сохраняя значения близкие к соответствующим величинам в чистых оксидах.

Осуществлена оценка степени полимеризации системы по функциям распределения комплексов (ФПК) по различным характеристическим параметрам. Формы существования комплексных анионных группировок, присутствующих в исследуемых расплавах зависят от мольной доли состава. В области составов $N_{\text{SiO}_2} = (0 - 0,5)$ в расплавах в основном элементарные группировки SiO_4^{4-} . С повышением концентрации оксида-сеткообразователя форма анионных группировок усложняется и, начиная с $N_{\text{SiO}_2} > 0,5$, комплексы содержат > 20 атомов сеткообразователя, с переходом в области $N_{\text{SiO}_2} > 0,7$ в непрерывную трехмерную сетку.

Рассчитаны доли плоскостных колец и замкнутых структурных группировок разной степени сложности. Плоскостные кольца существуют только в области составов $(0,7-0,9) N_{\text{SiO}_2}$ и содержат от 4 до 8 катионов кремния.

Получены данные по распределению трех форм кислорода: свободного, концевой и мостикового.

Определены концентрационные зависимости термодинамических параметров и кинетических коэффициентов переноса, которые имеют вид гладких кривых, стремящихся в крайних точках к значениям, характерным для чистых компонентов. Отмечена некоторая корреляция между изменением коэффициентов переноса и изменением мольной доли состава.

7. Сравнение модельных результатов с экспериментальными данными показывает, что при моделировании таких характеристик как ФРР, длины связей, термодинамические параметры, одинаково пригодны как ионная, так и ионно-ковалентная модели. Однако, моделирование функций углового распределения, базисной микроструктуры расплава, кинетических коэффициентов переноса и спектральных характеристик показывает предпочтительность использования ионно-ковалентной модели, которая дает лучшее совпадение перечисленных характеристик с имеющимися экспериментальными данными.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях.

1. Воронова Л.И., Бухтояров О.И., Лепинских Б.М., Курлов С.П. Расчет потенциала межчастичного взаимодействия для системы кремний-кислород. Известия ВУЗов. Черная металлургия, 1986, № 10, с 4-6.
2. Воронова Л.И., Бухтояров О.И., Лепинских Б.М., Курлов С.П. Потенциалы межчастичного взаимодействия в системах металл-кислород. - Физика и химия стекла, 1987, т.13, № 16, с.112-115.
3. Воронова Л.И., Бухтояров О.И., Лепинских Б.М. Моделирование структуры и термодинамических свойств жидкого кремнезема

методом молекулярной динамики. - Известия ВУЗов. Черная металлургия, 1987, №5, с.5-9.

4. Воронова Л.И., Бухтояров О.И. Прогнозирование физико-химических свойств борного ангидрида методом молекулярной динамики.- Физика и химия стекла, 1987, т.13, N 6, с.818-823.
5. Воронова Л.И., Бухтояров О.И., Лепинских Б.М. Исследование жидкой пятиоксида ванадия молекулярно-динамическим методом / Физика и химия стекла, 1987, т.13. N 2, с.287-290.
6. Воронова Л.И., Бухтояров О.И. Моделирование свойств и структуры расплавов оксида алюминия методом молекулярной динамики.- Расплавы, 1989, т.3, N4, с.60-64.
7. Воронова Л.И., Бухтояров О.И. Применение метода молекулярной динамики для расчета кинетических свойств расплавов. - Физика и химия стекла, т.14, № 6, с.810-814.
8. Воронова Л.И., Бухтояров О.И. Применение метода молекулярной динамики для прогнозирования свойств и структуры стеклообразующих расплавов. - Труды XV Международного конгресса по стеклу. т.1Б. Ленинград: "Наука", 1989. с.106-109.
9. Воронова Л.И., Бухтояров О.И. Моделирование свойств и структуры жидкого глинозема методом молекулярной динамики. - Сборник трудов IX Национальной научно-технической конференции "Стекло и тонкая керамика", София, 1989, с.280-283.
10. Воронова Л.И., Бухтояров О.И. Некоторые аспекты молекулярно-динамического моделирования высокотемпературных расплавов. - Известия АН ССР. Металлы. 1991, №4, с.104-111.
11. Воронова Л.И., Бухтояров О.И., Вяткин Г.П. Расчет параметров потенциала Me-O методом MNDO для молекулярно-динамического моделирования в ионно-ковалентном приближении: 1. Анализ применимости MNDO-расчетов для построения потенциальных кривых. - Расплавы, 1994, N6, с.50-57.

12. Воронова Л.И., Бухтояров О.И., Вяткин Г.П. Расчет параметров потенциала Ме-О методом MNDO для молекулярно-динамического моделирования в ионно-ковалентном приближении: 2. Двухчастичное взаимодействие. Система кремний-кислород. - Расплавы, 1994, №6, с.58-64.
13. Воронова Л.И., Бухтояров О.И., Вяткин Г.П. Расчет параметров потенциала Ме-О методом MNDO для молекулярно-динамического моделирования в ионно-ковалентном приближении: 3. Трехчастичное взаимодействие. Система кремний-кислород. - Расплавы, 1995, №1, с.00-00.
14. Воронова Л.И., Бухтояров О.И., Вяткин Г.П. Расчет параметров потенциала Ме-О методом MNDO для молекулярно-динамического моделирования в ионно-ковалентном приближении: 4. Система бор-кислород. - Расплавы, 1995, №1, с.00-00.
15. Воронова Л.И., Бухтояров О.И., Вяткин Г.П. Расчет параметров потенциала Ме-О методом MNDO для молекулярно-динамического моделирования в ионно-ковалентном приближении: 5. Система алюминий-кислород. - Расплавы, 1995, №2, с.00-00.
16. Воронова Л.И., Бухтояров О.И., Вяткин Г.П. Расчет параметров потенциала Ме-О методом MNDO для молекулярно-динамического моделирования в ионно-ковалентном приближении: 6. Сравнительный анализ потенциальных функций двух- и трехчастичного взаимодействия Ме-О.- Расплавы, 1995, №2, с.00-00.
17. Воронова Л.И., Бухтояров О.И. Проект интегрированной информационно-исследовательской системы "MD MELT". - Труды 2 Российского семинара: "Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов", г.Курган, 1994, с.43-47.
18. Воронова Л.И., Глубокий Я.В. Контролируемый ввод входных параметров при молекулярно-динамическом моделировании. - там-же, с.47-51.

19. Воронова Л.И., Гроховецкий Р.В. Анализ процесса комплексобразования при моделировании молекулярно-динамическим методом. - там-же, с.52-58.
20. Воронова Л.И., Глубокий Я.В., Гроховецкий Р.В. Визуализация результатов работы программного комплекса по методу молекулярной динамики с использованием компьютерной графики. - там-же, с.58-62.

Всч -

ДР N 020376. 22.01.92 Подписано в печать 11.05.95 Формат бум
60x84 1/16. Печать офсетная. Усл.печл. 2,48. Уч.-издл. 2,5 Тираж
100 экз. Заказ

Издательство Курганского машиностроительного института, 640669,
г.Курган, пл.имени В.И.Ленина
Курганский машиностроительный институт, ротاپринт
г.Курган, ул.Пролетарская. 62.