

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.11.01 + 539.213.1

ОЦЕНКА БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА ВО ФТОРИДНЫХ СИСТЕМАХ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

**С.Г. Бахвалов, Е.М. Петрова,
А.А. Шубин, И.И. Корнев***

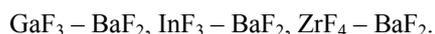
С использованием метода молекулярной динамики проведена оценка радиуса координационной сферы и координационных чисел катионов, входящих в состав бинарных стеклообразных систем: $GaF_3 - BaF_2$, $InF_3 - BaF_2$, $ZrF_4 - BaF_2$. Построены парные и интегральные корреляционные функции для катионов, изученных систем. Полученные значения координационных чисел полиэдров в модельном расплаве при температурах 1700 – 1900 К и в известных кристаллических соединениях очень различаются, что объяснимо процессом диссоциации полиэдров.

Проблема получения некристаллических материалов с заданными свойствами – одна из интереснейших задач физической химии конденсированного состояния. Она представляет значительный интерес для фундаментальной науки, так как демонстрирует влияние топологических и химических особенностей неравновесной структуры вещества практически на все его основные свойства.

По сей день проблемы стеклообразования, установления строения и взаимосвязи структуры стекол с их физико-механическими и химическими свойствами остаются до конца не изученными. Основная идея состоит в том, что структура стекол, как и кристаллов, организована с соблюдением определенных геометрических принципов, допускающих не произвольное расположение атомов, а лишь такое, которое соответствует симметричным ограничениям, носящим, в отличие от кристаллов, локальный характер в ближнем и среднем порядках. По этой логике стекла по ряду структурных параметров похожи на кристаллы и отличаются от последних главным образом отсутствием дальнего порядка.

Результаты и обсуждение

В представляемой работе проведена оценка ближнего порядка катионов во фторидных стеклах методом молекулярной динамики. В качестве модельных были выбраны три стеклообразующих бинарных системы типа стеклообразователь - модификатор:



Для определения ближнего порядка исследуемых систем были построены парные корреляционные функции «комплексобразователь – лиганд» и «модификатор – лиганд», выражающие вероятность нахождения пары атомов на определенном расстоянии. Расчет корреляционных функций проводился для систем $0.55GaF_3 - 0.45BaF_2$, $0.55InF_3 - 0.45BaF_2$ и $0.55ZrF_4 - 0.45BaF_2$ при температуре 1700-1800 К, что соответствует расплавленному состоянию.

Полученные зависимости позволили определить радиус первой координационной сферы для комплексобразователей и модификатора. Радиус первой координационной сферы соответствует расстоянию, при котором значение корреляционной функции максимально. Для индия и циркония радиусы равны 0,21 и 0,215 нм соответственно (рис. 1). На рис. 2 представлено сравнение парных корреляционных функций для цирконатной системы, изученной нами, и стекла $2ZrF_4 - BaF_2$, исследованного в работе [9]. Можно отметить совпадение радиусов первой координационной сферы.

Парная корреляционная функция галлиевой системы несколько отличается. Здесь можно наблюдать раздвоение пика (рис. 1), что может свидетельствовать о неравнозначности ионов фтора в ближайшем окружении галлия. Максимум первого пика соответствует 0,165 нм, а максимум второго – 0,19 нм. Отсюда следует, что часть ионов фтора расположена на более коротком расстоянии к иону галлия, чем остальные. Для ионов бария значение радиуса первой координационной сферы для каждой из трех систем оставалось одинаковым и составило 0,215 нм.

* © С.Г. Бахвалов, Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл», г. Красноярск; Е.М. Петрова, А.А. Шубин, И.И. Корнев, Красноярский государственный университет, 2004,

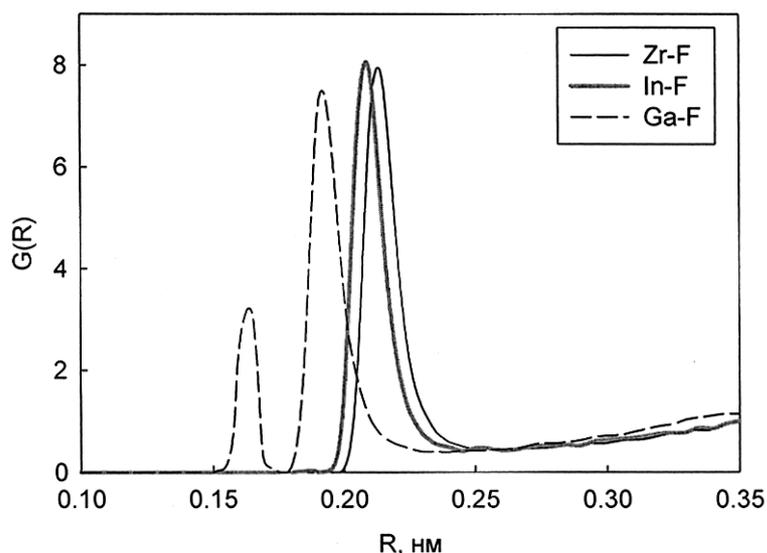


Рис. 1. Парные корреляционные функции для $M - F$ ($M = Ga, In$ и Zr)

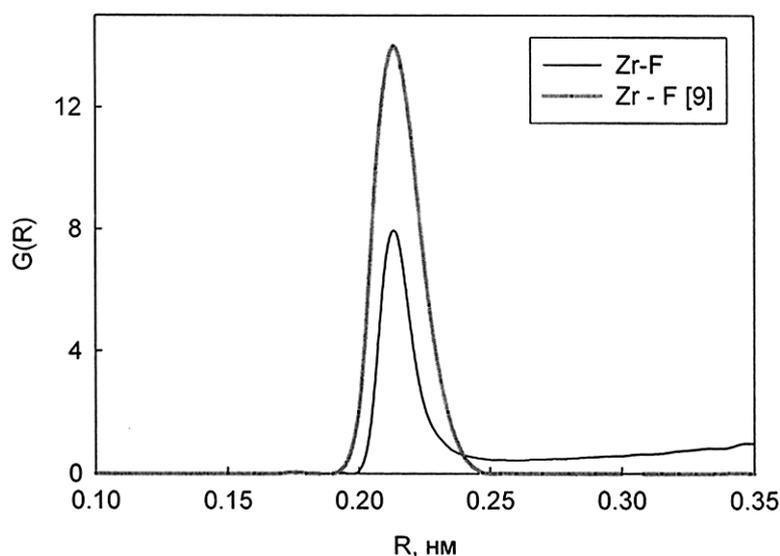


Рис. 2. Сравнение парной корреляционной функции для $Zr - F$ с данными работы [9]

Поведение интегральной корреляционной функции показывает образование в системе аморфного вещества (рис. 3). Пики, отвечающие резкому изменению атомарной плотности, довольно быстро вырождаются и на бесконечности стремятся к единице. Такой характер поведения соответствует четко выраженной первой координационной сфере и крайне размытым второй и третьей, формирующим средний порядок.

Определение значения радиуса первой координационной сферы позволило построить гистограммы координационных чисел для каждого катиона. Из этих гистограмм было оценено среднее значение первого координационного числа для ионов галлия, индия, циркония и бария (таблица). Как можно заметить, увеличение температуры привело к уменьшению координационных чисел катионов, по сравнению с данными, полученными при спектроскопическом исследовании соответствующих стекол [2-7]. Особенно резкое понижение координационного числа, практически в 2 раза, отмечается для катионов модификатора. Причина данного факта кроется в высокой степени ионности химической связи $Ba - F$. Известно, что модификатор в структуре стекла не формирует собственных полиэдров в силу высокой степени ионности связи и существует в виде внешнесферных катионов стеклообразующих комплексов.

Существенное понижение значений координационных чисел полиэдров при повышении температуры свидетельствует о протекании процесса диссоциации комплексов по следующей схеме:



Таким образом, в зависимости от температуры расплава в равновесии могут находиться полиэдры с различными координационными числами.

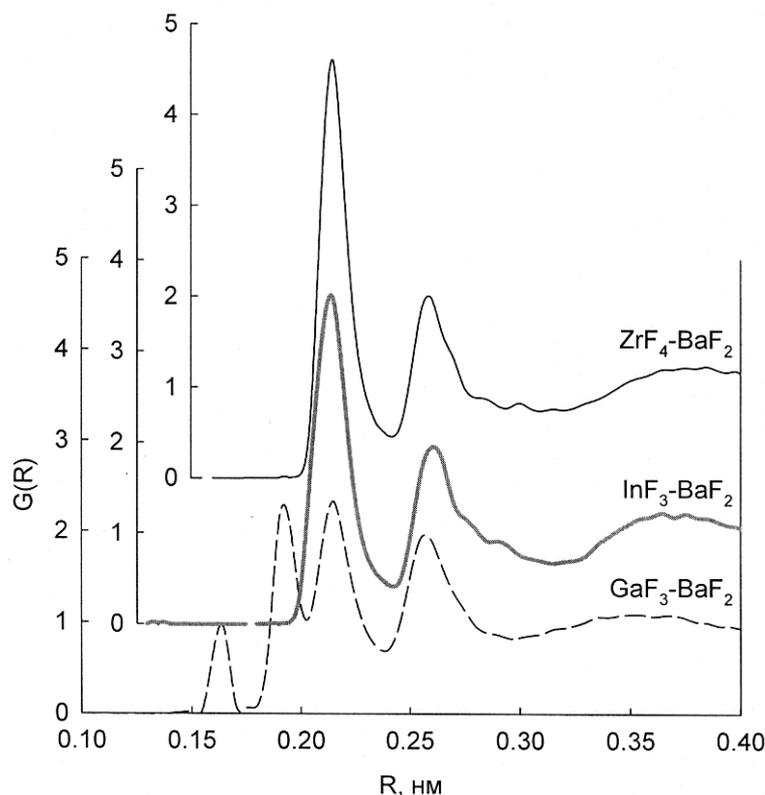


Рис. 3. Интегральные корреляционные функции соответствующих фторидных систем

Таблица

Координационные числа, определенные из моделирования и эксперимента, для ионов галлия, индия, циркония и бария

Система	Координационное число			
	стеклообразователь		модификатор	
	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент [3]
GaF ₃ – BaF ₂	4,33	6 [2, 5]	5,48	11-12
InF ₃ – BaF ₂	5,81	6 [2, 6]	5,89	11-12
ZrF ₄ – BaF ₂	7,19	8 [3, 7]	5,89	11-12

Очевидно, что, проводя стеклование расплава с высокой скоростью, можно получить в твердой фазе набор полиэдров с большим распределением координационных чисел. Экспериментально данный факт неоднократно фиксировался при исследовании фторидных стекол различными авторами [1, 4, 8]. Вопрос по поводу координационных чисел полиэдров стеклообразователя даже для наиболее изученных фторцирконатных стекол до сих пор не решен. Вероятно, это связано с тем, что аморфизация расплава до стеклообразного состояния с разной скоростью приводит к столь противоречивым результатам исследования даже в пределах одной стеклообразной системы, что тем более исключает корректное сопоставление стекол на основе различных стеклообразователей. Обсуждение этого вопроса до сих пор продолжается, потому что до сих пор нет единой теории стеклообразования и, соответственно, критериев интерпретации экспериментальных данных. Представленный нами компьютерный эксперимент, несомненно, упрощает возможность получения столь важной структурной информации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бахвалов С.Г. Быстрое закаливание ионных расплавов системы LiF – AlF₃ и исследование их структуры/ С.Г. Бахвалов, В.М. Бузник, В.Е. Волков и др. // Неорган. материалы. – 1991. – Т.27. – №7. – С.1527 – 1530.
2. Игнатьева Л.Н. Спектроскопическое исследование строения стекол на основе трифторидов галлия и индия/ Л.Н. Игнатьева, Т.Ф. Антохина, В.Я. Кавуна и др.// Журн. физ и хим. стекла. – 1995. – Т.21. – №1. – С.75-80.
3. Игнатьюк В.А. Исследование структуры стекол на основе BaZr₂F₁₀/ В.А. Игнатьюк, В.К. Гончарук, Н.Н. Ставнистый и др.// Журн. физ и хим. стекла. – 1992. – Т.18. – №3. – С.150-153.

4. Almeida R.M. Vibrational spectra and structure of fluorozirconate glasses/ R.M. Almeida, J.P. Mackenzie// J.Chem.Phys. – 1981. – V.71. – №11. – P.5954-5961.
5. Boulard B. Raman spectroscopy vibrational analysis of octahedrally coordinated fluorides: application to transition metal fluorides glasses/ B. Boulard, C. Jacoboni, M. Rousseau// Solid State Chem. – 1989. – №80. – P.17-31.
6. Faget – Guengard H. NMR study of atomic motion of fluorine in the elpasolite-type compounds Rb_2KYF_6 , Rb_2KInF_6 and Tl_2KInF_6 / H. Faget – Guengard, J.M. Bobe, J. Senegas at all// J.Alloys Comp. – 1996. – V.238. – P.49-53.
7. Lucas J. Halide glasses/ J. Lucas// J.Non-Cryst.Solids. – 1986. – V.30. – P.83-91.
8. Ma F. EXAFS study of glasses in system $BaF_2 - ZrF_4$ / F. Ma, Z. Shen, L. Ye et all// J.Non-Cryst.Solids. – 1988. – V.99. – P.387-393.
9. Phifer C.C. A structural model for prototypical fluorozirconate glass/ C.C. Phifer, C.A. Angel, J.P. Laval et all// J.Non-Cryst.Solids. – 1987. – V.94. – P.315-335.

**THE VALUATION OF SHORT RANG ORDERING BY MOLECULAR DYNAMICS
INTO FLUORIDE SYSTEMS**

**S.G. Bakhvalov, E.M. Petrova,
A.A. Shubin, I.I. Kornev**

The valuation of most probable ionic distance and coordination number of cation by molecular dynamics was made for binary glassy system: $GaF_3 - BaF_2$, $InF_3 - BaF_2$ and $ZrF_4 - BaF_2$. The pair and summary radial distribution function was determined. The polyhedral coordination number of modeling melts at 1700 – 1900 K was estimated. They differ from ones known crystalline solids. That fact was explained by polyhedral dissociation process.