

ОЦЕНКА КЛАСТЕРООБРАЗОВАНИЯ ВО ФТОРИДНЫХ СТЕКЛАХ
МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

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

В работе предложен алгоритм расчета структуры фторидных стекол методом молекулярной динамики в широком концентрационном диапазоне стеклообразователя. Особое внимание уделено определению критической концентрации стеклообразователя, при которой в системе возникает бесконечный кластер. Методом молекулярной динамики проведено моделирование бинарной системы $ZrF_4 - BaF_2$. Установлено, что по мере роста концентрации стеклообразователя формирование структуры происходит через появление мономеров, их объединение в конечные n -меры и далее в единую сетку – бесконечный кластер. Рассчитанное значение критической концентрации для фторцирконатных стекол находится в хорошем согласии с определенным ранее на основе анализа экспериментальных данных.

Имеющиеся структурно-чувствительные методы исследования не позволяют с достаточной точностью определять средний порядок в стеклах. Высказываемые предположения о способах взаимного сочленения структурообразующих полиэдров в стекле, определяющих средний порядок, основываются на качественном сравнении результатов исследования стекол и схожих по составу кристаллических соединений. Примером могут служить работы [1, 7, 17]. Но такой путь не однозначен. В этом отношении значительную помощь может оказать компьютерное моделирование методом молекулярной динамики.

При изучении структуры стекла компьютерным экспериментом можно определить статистические значения межатомных расстояний, суммарную и парные функции радиального распределения атомов, а соответственно и их координационные числа. На сегодняшний день для описания взаимодействия ионов при моделировании методом молекулярной динамики используются различного рода приближения. Вводятся так называемые потенциалы двухчастичного взаимодействия, которые во многом определяют свойства системы. Применительно к фторидным стеклам наиболее часто используют потенциал Борна – Майера – Хиггинса (БМХ) [12, 14, 15] и его различные модификации. При этом оптимизация потенциала проводится подбором значений параметров и приближения функций радиального распределения или парных корреляционных функций, рассчитываемых для модельной системы, к соответствующим данным дифракционных исследований реальных стекол.

Для реализации компьютерного эксперимента по определению закономерностей формирования стеклообразной сетки в широком концентрационном диапазоне стеклообразователя был разработан алгоритм с использованием метода молекулярной динамики. Эксперимент проводился для изучения модельной двухкомпонентной системы: $ZrF_4 - BaF_2$. Выбор системы обусловлен, с одной стороны, ее практической значимостью [9, 10, 13] и с другой – накопленной за многие годы в литературе информацией о структуре и физико-химических свойствах фторцирконатных стекол. Последний фактор немаловажен для теоретических расчетов, так как позволяет задавать истинные начальные параметры для расчетов и осуществлять контролирование корректности получаемых структурных данных.

Методика эксперимента

Алгоритм расчета фторцирконатной системы методом молекулярной динамики состоял из следующих основных этапов:

- задания начальной системы;
- структурирования системы методом молекулярной динамики;
- анализа структуры;
- распределения структурных единиц системы по фракциям.

Задание начальной системы. В ячейки правильной кубической решетки случайным образом помещали ионы металла-стеклообразователя (Zr^{4+}), модификатора (Ba^{2+}) и фтора. Для соответствующих ионов задавались значения заряда, атомной массы и ионного радиуса [16]. В зависимости от мольной доли фторида стеклообразователя ZrF_4 в системе количество вносимых частиц менялось от 1220 до 1540 штук. При этом четко соблюдалась электронейтральность и стехиометрия системы. Начальные скорости частиц принимались равными нулю.

Структурирование системы методом молекулярной динамики. Структурирование системы частиц осуществлялось через начальный этап – «разогрев» системы за счет увеличения скорости движения частиц. Это необ-

* © С.Г. Бахвалов, Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл», г. Красноярск; Е.М. Петрова, А.А. Шубин, И.И. Корнев, Красноярский государственный университет, 2003.

ходимо для увеличения подвижности ионов в формирующейся топологии и ускорения формирования ближнего и среднего порядка. При этом парные взаимодействия частиц системы задавались сочетанием: стандартного кулоновского потенциала

$$\varphi_K = \frac{\pi \epsilon_0 Z_1 Z_2 e^2}{4 r} \quad (1)$$

и потенциала межмолекулярного взаимодействия Ленарда-Джонса

$$\varphi_{LD} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (2)$$

Параметры потенциала Ленарда-Джонса определяли из его минимума и задавали следующим образом: $\sigma = r_0 \cdot 2^{1/6}$, а $\epsilon = E_{св} / (r_0 - E_{св})$ (r_0 – длина связи, а $E_{св}$ – энергия связи). Реализацию метода молекулярной динамики осуществляли по схеме, описанной в [5, 8]. В ходе итерационного процесса расчета проводили охлаждение системы таким образом, что результирующая температура становилась близка к 300 К. Критерием направленности процесса

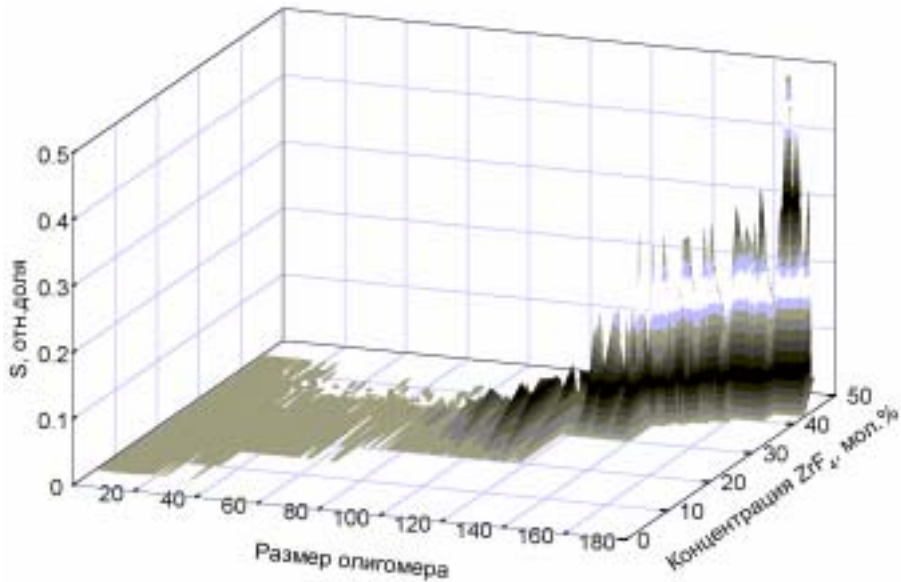


Рис. 1. Диаграмма для двухкомпонентной системы $ZrF_4 - BaF_2$

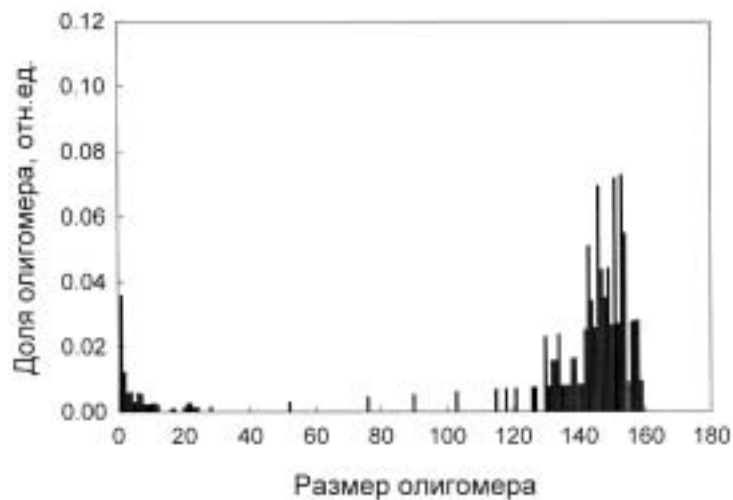


Рис. 2. Гистограмма распределения в системе $ZrF_4 - BaF_2$ доли кластера от его размера при концентрации 20 мол.% ZrF_4

релаксации системы служило уменьшение ее потенциальной энергии. При этом полученное квазистационарное состояние аморфной системы принималось за равновесное.

Анализ структуры. При анализе структуры выявлялись полиэдры стеклообразователя, сформировавшиеся в процессе релаксации системы, и определялась возможность сочленения полиэдров. Для этого были введены правила, используемые при анализе структуры системы:

- лиганд (F^-) принадлежит не более чем двум стеклообразователям;
- между двумя стеклообразователями не могут быть связи через три или более лигандов;
- топология сочленения полиэдров в сетке стекла и кристалла различны;
- лиганд должен попадать в радиус первой координационной сферы стеклообразователя.

Распределение структурных единиц системы по фракциям. Для каждой координационной точки производили 100 и более расчетов. Затем для каждого расчета обсчитывали долю каждого конечного n-мера (далее доля олигомера) в единичной системе, в итоге проводили усреднение доли кластера по всей статистике данной координационной точки. Полученная зависимость (доля кластера от его размера) имеет физический смысл вероятности для случайно выбранной структурной единицы оказаться в кластере данного размера. После выявления сформировавшихся полиэдров определяли размеры и долю мономерных и образующихся за счет взаимного сочленения полиэдров стеклообразователя полимерных фрагментов сетки (олигомеров).

Результаты и обсуждение

Для большей наглядности полученные результаты представлены на рис. 1 в виде трехмерной диаграммы: S – размер олигомера – концентрация стеклообразователя. Параметр S определяется соотношением

$$S = \frac{\text{доля олигомера} \cdot \text{размер олигомера} \cdot \text{концентрация } ZrF_4}{\text{количество частиц в системе}}$$

При концентрации ZrF_4 5 мол.% доминирующей формой (48,9 %) является мономер – изолированный полиэдр стеклообразователя с катионами модификатора во внешней сфере комплекса. Кроме мономера в системе присутствуют и конечномерные олигомеры небольших размеров, но их доля тем меньше, чем больше их размер. Например, доля группы, содержащей 13 ионов циркония, составляет всего 0,62 %, что практически на два порядка меньше доли мономеров.

По мере увеличения концентрации фторида циркония, вплоть до 20 мол.%, происходит постепенное уменьшение доли мономеров и возрастание как числа, так и размера олигомеров (рис. 2). Кроме того, увеличивается вероятность образования олигомеров достаточно больших размеров.

С дальнейшим ростом концентрации ZrF_4 возрастает вероятность образования крупных олигомеров (рис. 3). Следует также подчеркнуть тот факт, что при этом уменьшается вероятность появления в системе олигомеров с промежуточными размерами. Очевидно, наблюдаемое отсутствие подобных олигомеров начиная с 35 мол.% ZrF_4 означает появление в системе большого пространственного разветвленного кластера, пронизывающего весь ее объем. Логично предположить, что образование изолированных n-мерных структурных единиц средних размеров маловероятно в силу отсутствия соответствующих по размеру пустот в каркасе большого кластера. Кроме того, согласно зависимости, приведенной на рис. 1, чем выше концентрация ZrF_4 , тем быстрее уменьшается и размер конечных олигомеров, и их доля.

Момент появления во фторцирконатных стеклах единого кластера, по грубым оценкам, приходится на 30 - 35 мол.% фторида циркония. Более точное определение критической концентрации из качественного анализа гистограмм затруднительно, поскольку малые изменения концентрации приводят к малозаметным количественным изменениям в моделируемой системе. Тем более, что вблизи критической точки структура бесконечного кластера почти не меняется [11].

Формирование критического кластера в стеклообразных системах ранее доказывалось на основании анализа результатов исследования фторидных стекол методами ИК и КР спектроскопии [2, 3]. Количественные оценки концентраций отдельных фракций для фторцирконатных стекол сделаны в работе [2, 4]. Согласно проведенным расчетам в рамках комплексно-кластерной модели с использованием аппарата теории перколяции критическая концентрация (p_c) – концентрация появления бесконечного кластера в стеклах на основе фторида циркония – составляет 33 мол.% ZrF_4 [2]. Таким образом, оценка критической концентрации, полученная методом молекулярной динамики, удовлетворительно согласуется со значением p_c , установленным на основании экспериментальных данных.

Точное значение p_c позволяет определить эмпирическую закономерность, называемую «законом критических индексов» [6, 11]. Согласно этой закономерности доля бесконечного кластера ($P(x)$) вблизи точки протекания ведет себя следующим образом:

$$P(x) = D \cdot (x - p_c)^\beta, \quad (3)$$

где x - мольная доля стеклообразователя, D - коэффициент пропорциональности.

Для трехмерных топологий степенной коэффициент β принимается равным -0,4. Причем этот критический индекс обладает универсальностью для любого вида топологий и зависит исключительно от размерности моделируемого пространства. Это явление связывают с идентичностью бесконечных кластеров всех типов топологий при $x \approx p_c$ [6].

Таким образом, имея зависимость доли бесконечного кластера - $P(x)$, определяемой из приведенной на рис. 1 зависимости, от концентрации стеклообразователя и проводя обработку последовательности $\sqrt[\beta]{P(x)} = kx + b$, где $k = \sqrt[\beta]{D}$, $b = \sqrt[\beta]{D} \cdot p_c$, методом наименьших квадратов можно определить порог протекания:

$$p_c = \frac{b}{k}. \quad (4)$$

Следует отметить, что выражение (3) хорошо описывает поведение доли бесконечного кластера только вблизи критической концентрации. С учетом этого аппроксимация кривой $f(x) = \sqrt[0.4]{P(x)}$ проводилась в достаточно узком концентрационном диапазоне и полученное значение p_c составило 32,99. Практически полное совпадение полученного значения с найденным на основе экспериментальных данных ($p_c = 33$) [2, 3] свидетельствует в пользу описанного выше алгоритма расчета структуры стекол методом молекулярной динамики.

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. Бахвалов С.Г. Строение фторидных стекол на основе GaF₃, InF₃ и ZrF₄ с позиций теории перколяции: Препринт №778Ф СО РАН/ С.Г. Бахвалов, О.А. Баюков, Е.М. Петрова и др. – Красноярск, 1997. – 36 с.
3. Бахвалов С.Г. Формирование представлений о строении фторцирконатных стекол с позиций теории перколяции/ С.Г. Бахвалов, Е.М. Петрова, В.М. Денисов и др.// Журн. физ. и хим. стекла. – 1997. – Т.23. – №4. – С.449-454.
4. Бахвалов С.Г. Формирование среднего порядка во фторидных стеклах/ С.Г. Бахвалов, Е.М. Петрова, А.А. Шубин и др.// Журн. физ. и хим. стекла. – 2000. – Т.26. – №3. – С.326-332.
5. Белашенко Д.К. Компьютерное моделирование некристаллических веществ методом молекулярной динамики/ Д.К. Белашенко// Сорос. образ. журн. – 2001. – Т.7. – №8. – С. 44-50.
6. Займан Дж. Модели беспорядка/ Дж. Займан – М.: Мир, 1982. – 592 с.
7. Игнатьева Л.Н. ИК- спектроскопическое исследование стекол на основе InF₃ и AlF₃/ Л.Н. Игнатьева, Р.М. Закалюкин, П.П. Федеров и др.// Журнал структурной химии. – 2001. – Т.42. – №4. – С.677 – 684.
8. Лихачев В.А. Принципы организации аморфных структур/ В.А. Лихачев, В.Е. Шудегов – СПб: Изд-во. С.-Петербург. ун-та, 1999. – 228 с.
9. Раков Э.Г. Фторцирконатные стекла/ Э.Г. Раков// Журнал неорганической химии. – 1991. – Т.36. – №4. – С.828-837.
10. Халилиев В.Д. Фторидные стекла/ В.Д. Халилиев, В.Л. Богданов// Журнал всероссийского химического общества. – 1991. – Т.36. – №5. – С.593-601.
11. Эфрос А.Л. Физика и геометрия беспорядка/ А.Л. Эфрос – М.: Наука, Гл. редакция физ.-мат. лит., 1982. – 176 с.
12. Gruenhut S. Structure of Zr/Ba/Na fluoride glass using molecular dynamics/ S. Gruenhut, M. Amini, D.R. MacFarlane et al.// J.Non-Cryst.Solids. – 1997. – V.213 – 214. – P.398-403.
13. Gatzke R. ZBLAN glasses for longer wavelengths/ R. Gatzke// Ceram.Bull. – 1989. – V.68. – №11. – P.1946-1948.
14. Kawamoto Y. A molecular dynamics study of barium meta – fluorozirconate glass/ Y. Kawamoto, T. Horisaka, K. Hirao et al.// J.Chem.Phys. – 1985. – V.83. – №5. – P.2398-2404.
15. Phifer C.C. A structural model for prototypical fluorozirconate glass/ C.C. Phifer, C.A. Angel, J.P. Laval et al.// J.Non-Cryst.Solids. – 1987. – V.94. – P.315-335.
16. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides/ R.D. Shannon// Acta Cryst. – 1976. – A32. – P.751-767.
17. Toth L.M. Raman spectra of zirconium(IV) fluoride complex ions in fluoride melts and polycrystalline solids/ L.M. Toth, A.S. Quist, G.E. Boyd// J.Phys.Chem. – 1973. – V.77. – №11. – P.1384 – 1388.

THE VALUATION OF CLUSTERING INTO FLUORIDE GLASSES BY MOLECULAR DYNAMICS

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

The algorithm of computation for fluoride glasses in wide range of glass former by molecular dynamics is proposed in this paper. Special attention for determines of the glass former critical concentration which infinite cluster arising in glass was given. The modeling of $ZrF_4 - BaF_2$ system by molecular dynamics was research. The structure formation occur through arising of monomer, then one is unification into oligomer and next into uniform net (infinite cluster) with increasing of glass former concentration. The calculation value of critical concentration for fluorozirconate glasses is in good agreement with earlier defined one from experimental data.