

УДК:669:541.123.2

**ПОСТРОЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ КРИВЫХ $\text{Si—O}_{\text{мост}}$
С УЧЕТОМ БЛИЖАЙШЕГО ОКРУЖЕНИЯ МЕТОДОМ MNDO
В СИСТЕМЕ Si—O—B**

Л.А. Трофимова, Л.И. Воронова
e-mail: voronova2001@mail.ru

Курганский государственный университет, г. Курган, Россия

Статья поступила 1 июня 2005 г.

Введение

Получение металлических материалов с заранее заданными свойствами — это одна из актуальных задач металлургии черных и цветных металлов.

Взаимодействие расплавленного металла со шлаком определяет качественные характеристики получаемого металла. Основой большинства металлургических шлаков являются оксидные расплавы. Для расчета физико-химических свойств оксидных расплавов необходимо иметь информацию о их строении.

Современная теория металлургических расплавов представляет металлургический шлак как ионно—ковалентную систему с процессами полимеризации. Степень полимеризации расплава влияет на все его характеристики и определяется относительным количеством атомов катионов—сеткообразователей и модификаторов. В модели различают три типа атомов кислорода: мостиковые, концевые, свободные:

$\text{O}_{\text{мост}}$ — два соседа сеткообразователя в первой координационной сфере;

$\text{O}_{\text{конц}}$ — один сосед сеткообразователя в первой координационной сфере;

$\text{O}_{\text{свобод}}$ — соседи — сеткообразователи в первой координационной сфере отсутствуют.

1. Методика исследования

Одна из основных проблем в изучении структуры и термодинамических свойств оксидных расплавов — это корректная оценка энергий межчастичного взаимодействия. К настоящему времени построено достаточно много моделей потенциалов жидких оксидов, но они содержат большое количество подгоночных параметров. Так, при компьютерном эксперименте методом Монте — Карло (МК), как правило, используются эмпирические формулы для энергий межчастичного взаимодействия, а при моделировании методом молекулярной динамики (МД) параметры потенциальных функций определяются путем подгонки экспериментальных и модельных функций радиального распределения (ФРР). В большинстве случаев при моделировании оксидных расплавов используют ионную аппроксимацию потенциала.

Однако более перспективно использование ионно—ковалентной модели (ИКМ) расплава, которая применима для систем, характеризующихся наличием долгоживущих элементарных (полианионных) комплексов с устойчивыми структурными (топологическими) характеристиками (длина связи, угол между связями) [1].

Потенциал можно задавать с различными уровнями приближения.

1. Ионная модель (ИМ): взаимодействие между частицами (двухчастичное взаимодействие) не зависит от окружения (игнорируется присутствие большой доли ковалентности в межчастичных взаимодействиях).

2. Ионно–ковалентная модель для элементарного структурного комплекса (ИКМ ЭСК): вводятся ковалентные добавки внутри элементарного комплекса (двух– и трехчастичные ковалентные потенциалы). В этом случае необходима информация о равновесной длине и равновесном угле между связями.

3. Ионно–ковалентная модель полианионного комплекса (ИКМ ПСК): учитываются ковалентные взаимодействия мостикового кислорода. Для этого необходима добавочная информация о деформации валентного угла Si—O—Si. Такая модель обеспечивает существование устойчивых полианионных комплексов имеющих большое время жизни.

4. Ионно–ковалентная модель учитывающая окружение (ИКМО) учитывается влияние на потенциалы двухчастичного взаимодействия внутри элементарного структурного комплекса частиц окружения.

Независимое определение параметров потенциальных функций, учитывающих ионно–ковалентные взаимодействия между частицами, в пределах имеющихся компьютерных мощностей возможно с помощью квантово–химических методов, основанных на расчетах электронной структуры. Одним из таких методов является метод MNDO.

Метод MNDO (Modified neglect of diatomic differential overlap) разработан Dewar и его группой в 1977 г. [2]. В наших исследованиях используется программный комплекс MNDO–85 [3], с помощью которого можно определить ряд необходимых для перечисленных моделей характеристик: полные энергии комплексов, энергии связей, равновесные длины связей и валентные углы, двухцентровые энергии.

Мы предполагаем, что потенциал двухчастичного взаимодействия можно описать через двухцентровую энергию [4], таким образом, двухцентровая энергия интерпретируется как потенциальная энергия взаимодействия пары частиц. Двухцентровая энергия включает в себя разные вклады:

$$E_{AB} = E_{AB}^R + E_{AB}^J + E_{AB}^k + E_{AB}^V + E_{AB}^O,$$

E^R — одноэлектронная часть энергии; E^k , E^J — обменная и кулоновская энергии; E^V — энергия взаимодействия электрон–остов; E^O — энергия отталкивания остовов, где A , B — атомы [5].

Применяя такой модельный подход можно рассчитать энергетику базовых элементов структуры полимеризующихся расплавов, для дальнейшего использования результатов MNDO моделирования в качестве входных данных для МД и МК методов [6].

2. Результаты моделирования и обсуждение результатов.

Для выявления влияния B на энергию связи Si—O_{мост} изменялось расстояние между атомом–сеткообразователем Si и мостиковым атомом кислорода O_{мост}. Исследовались двухцентровые энергии Si—O_{мост} при условии нахождения атома бора в первой координационной сфере мостикового кислорода O_{мост} и вне ее. Построение потенциальных кривых проводилось на основе квантово–химического анализа структурных группировок SiBO₆(A₅), Si₂BO₉(A₇), Si₃BO₁₁(A₇), Si₄BO₁₅(A₁₁), состоящих из элементарных структурных комплексов (SiO₄⁴⁻) и (BO₃³⁻) (рис.1).

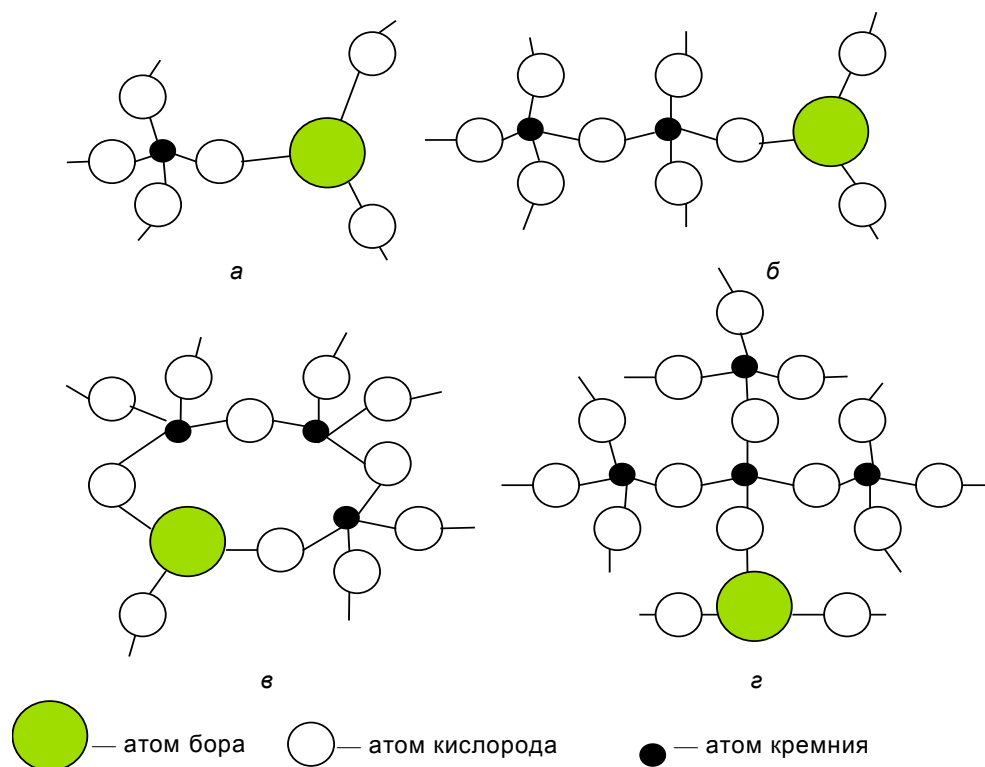


Рис. 1. Структурные группировки для MNDO расчетов:

$a — \text{SiBO}_6(A_5)$; $b — \text{Si}_2\text{BO}_9(A_7)$; $c — \text{Si}_3\text{BO}_{11}(A_7)$; $d — \text{Si}_4\text{BO}_{15}(A_{11})$

В качестве граничных условий использовано насыщение оборванных связей на границе кластера атомами водорода. Результаты моделирования приведены на рис. 2—3.

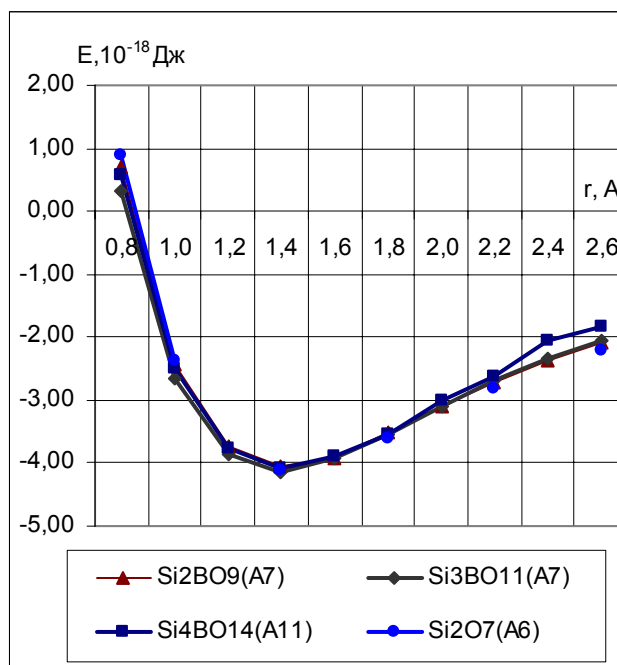


Рис. 2. Двухцентровые энергии $E_{\text{Si}(1)-\text{O}(2)}$ в зависимости от расстояния между ионами (в первой координационной сфере $\text{O}_{\text{мост}}$ отсутствует атом В)

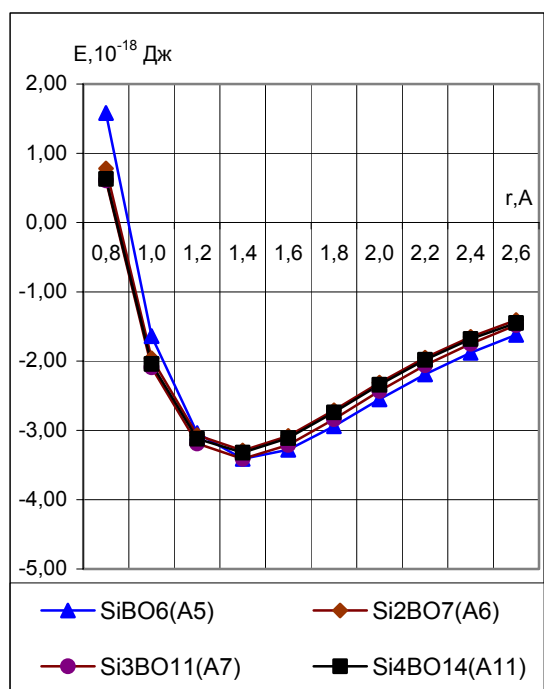


Рис. 3 Двухцентровые энергии $E_{\text{Si}(1)-\text{O}(2)}$ в зависимости от расстояния между ионами (в первой координационной сфере $\text{O}_{\text{мост}}$ присутствует атом В)

В первой серии экспериментов исследовались кластеры, у которых в первой координационной сфере $\text{O}_{\text{мост}}$, атом бора отсутствовал. Варьируя расстояние $\text{Si}-\text{O}_{\text{мост}}$ с шагом 0,2 Å для каждой структурной группировки, получали двухцентровые энергии $E_{\text{Si}(1)-\text{O}(2)}$.

Оказалось, что кривые двухцентровых энергий (см. рис. 2.) для комплексов разной степени сложности практически идентичны. Для всех комплексов равновесное расстояние равно 1,4 Å. Для равновесного расстояния получены следующие значения двухцентровых энергий: для $\text{Si}_2\text{BO}_9(\text{A}_7)$ комплекса $E_{\text{Si}(1)-\text{O}(2)} = 4,06 \cdot 10^{-18}$ Дж, для $\text{Si}_3\text{BO}_{11}(\text{A}_7)$ комплекса $E_{\text{Si}(1)-\text{O}(2)} = 4,13 \cdot 10^{-18}$ Дж, для $\text{Si}_4\text{BO}_{14}(\text{A}_{11})$ комплекса $E_{\text{Si}(1)-\text{O}(2)} = 4,08 \cdot 10^{-18}$ Дж. Среднее значение глубины потенциальной ямы $E_{\text{ср}} = 4,09 \cdot 10^{-18}$ Дж. Отклонения от среднего значения $E_{\text{ср}}$ не превышают 3,75 % для разных комплексов. Необходимо подчеркнуть, что для комплекса $\text{Si}_2\text{O}_7(\text{A}_6)$ глубина потенциальной ямы $E_{\text{Si}(1)-\text{O}(2)} = 4,11 \cdot 10^{-18}$ Дж, от этого значения $E_{\text{ср}}$ отличается лишь на 0,5 %.

На рис. 2 видно, что кривая для кремнекислородного комплекса $\text{Si}_2\text{O}_7(\text{A}_6)$ совпадает с кривыми для комплексов, у которых в первой координационной сфере мостикового кислорода отсутствует атом бора. Это вполне удовлетворительный результат для использования двухцентровых энергий в качестве трансферабельных потенциальных функций для МД и МК моделирования в приближении ИКМО. Таким образом не наблюдается влияния на энергию $\text{Si}-\text{O}_{\text{мост}}$, атома бора, если он отсутствует в первой координационной сфере $\text{O}_{\text{мост}}$ т. е. потенциальная энергия $E_{\text{Si}-\text{O}_{\text{мост}}}$ при удаленном атоме бора может вычисляться как в сетке кремнезема.

Во второй серии экспериментов исследовались структурные группировки, в которых атом бора находился в первой координационной сфере $\text{O}_{\text{мост}}$. Вновь изменяя расстояние $\text{Si}-\text{O}_{\text{мост}}$ с шагом 0,2 Å и вычисляя значения двухцентровых энергий $E_{\text{Si}(1)-\text{O}(2)}$, получали потенциальную зависимость $E_{\text{Si}-\text{O}_{\text{мост}}}$ от расстояния.

Полученные результаты приведены на рис. 3, из которого следует, что кривые двухцентровых энергий несущественно отличаются друг от друга. Максимальное отклонение не превышает 7 %.

Равновесное расстояние осталось прежним. Для равновесного расстояния получены следующие значения двухцентровых энергий: для $\text{SiBO}_6(A_5)$ комплекса $E_{\text{Si}(1)-\text{O}(2)} = 3,41 \cdot 10^{-18}$ Дж, для $\text{Si}_2\text{BO}_9(A_7)$ комплекса $E_{\text{Si}(1)-\text{O}(2)} = 3,29 \cdot 10^{-18}$ Дж, для $\text{Si}_3\text{BO}_{11}(A_7)$ комплекса — $E_{\text{Si}(1)-\text{O}(2)} = 3,41 \cdot 10^{-18}$ Дж, для $\text{Si}_4\text{BO}_{14}(A_{11})$ комплекса $E_{\text{Si}(1)-\text{O}(2)} = 3,32 \cdot 10^{-18}$ Дж. Среднее значение глубины потенциальной ямы $E_{\text{ср}} = 3,35 \cdot 10^{-18}$ Дж. Отклонения от среднего значения $E_{\text{ср}}$ не превышают 1,8 % для разных комплексов.

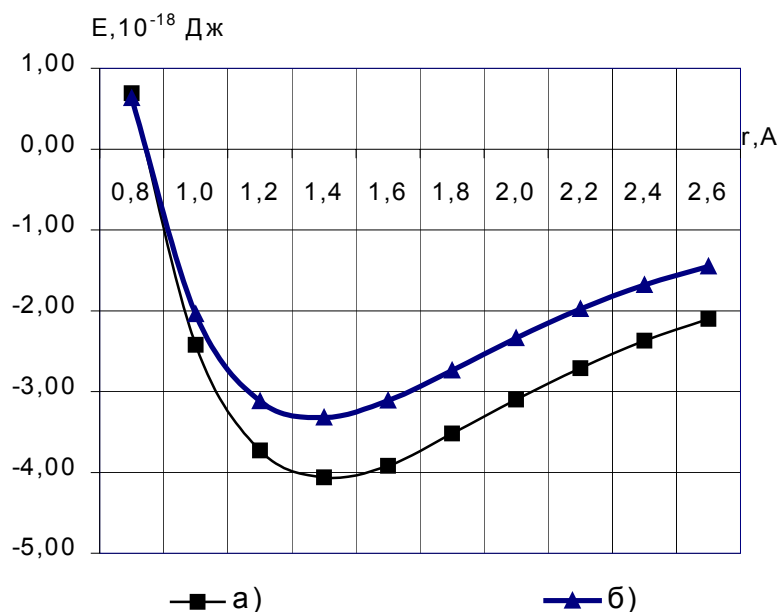


Рис. 4. Потенциальные кривые связи $\text{Si}(1) - \text{O}_{\text{мост}}(2)$, в зависимости от принадлежности атома бора первой координационной сфере $\text{O}_{\text{мост}}$: а — бор не принадлежит, б — бор принадлежит сфере

Сравнивая это значение с соответствующим значением для комплекса $\text{Si}_2\text{O}_7(A_6)$, получаем существенное отличие на $\Delta E = 0,76 \cdot 10^{-18}$ Дж, что составляет 18,5 %.

Итак, присутствие атома бора в первой координационной сфере $\text{O}_{\text{мост}}$ существенно влияет на энергию фиксированной пары атомов $\text{Si}(1) - \text{O}_{\text{мост}}(2)$, в том числе и на глубину потенциальной ямы по сравнению с чисто кремнеземными комплексами.

Усредняя двухцентровые энергии полученные в первой и второй сериях экспериментов по комплексам различной степени сложности получим две потенциальные кривые, которые учитывают влияние окружения на энергию взаимодействия $\text{Si} - \text{O}_{\text{мост}}$. Эти зависимости приведены на рис. 4. Необходимо заметить, что в диапазоне (1,2—2,6) Å, для любого фиксированного расстояния различия между двухцентровыми энергиями составляют около 20%. Это позволяет при моделировании МД и МК методами для учета влияния присутствия бора вблизи мостикового атома кислорода использовать потенциальную энергию $E_{\text{Si}-\text{O}_{\text{мост}}}$ чистого кремнезема с 20 %-поправкой.

Таким образом, определив на простейших кластерах соответствующие двухцентровые энергии связи, трактуя их как потенциальные функции, используя их аддитивность и трансферабельность, можно получать значения энергий более сложных группировок. Это очень важно, так как реализации моделей Монте-Карло и молекулярной динамики содержат тысячи атомов и квантово — химический расчет для такой системы в целом практически не осуществим.

Выводы

В работе проведено исследование влияния атомов окружения на энергетику элементарного кремнекислородного комплекса. В частности исследовано влияние атома бора, внедренного в сетку кремнезема, на двухцентровую энергию $\text{Si}-\text{O}_{\text{мост}}$, при условии размещения атома бора в различных координационных сферах мостикового кислорода.

С этой целью приведены результаты расчетов методом MNDO ряда представительных кластеров нарастающей сложности.

Рассчитаны двухцентровые энергии различных пар атомов, которые интерпретированы как соответствующие потенциальные функции.

Получены результаты о различном влиянии атома В на энергию взаимодействия $\text{Si}-\text{O}_{\text{мост}}$ в зависимости от его местонахождения. При этом если атом В находится в первой координационной сфере $\text{O}_{\text{мост}}$, то величина его влияния на потенциал $\text{Si}-\text{O}_{\text{мост}}$ составляет ~ 20%.

По полученным данным сделан вывод о необходимости учета влияния атомов окружения на потенциальные функции при МД и МК моделировании

С этой целью предложены потенциальные кривые для связи $\text{Si}-\text{O}_{\text{мост}}$, полученные через двухцентровые энергии на основе MNDO расчетов, учитывающие присутствие атома бора вблизи связи.

Список литературы

1. Воронова Л.И., Бухтояров О.И., Вяткин Г.П. Расчет параметров потенциала $\text{Me}-\text{O}$ методом MNDO для молекулярно-динамического моделирования в ионно-ковалентном приближении // Расплавы, 1994. № 6. С. 50—64.
2. Dewar M.J.S., Thell W. Ground states of molecules // J. Amer. Chem. Soc., 1977. Vol. 99, № 15. P. 4899—4907.
3. Близнюк А.А., Войтюк А.А. // Ж. структ. химии, 1986. Т. 27, № 4. С. 190—195.
4. Воронова Л.И., Трофимова Л.А. О возможностях параметризации потенциальных функций на основе MNDO-данных // Изв. Челябинского науч. центра, <http://www.sci.urf.ac.ru/news/> (в печати).
5. Chen Zhixing. Partitioning of MNDO energy and description of bonding // Journal of Molecular Structure, 1984. Vol. 108. P. 139—147.
6. Ревзина Л.А., Воронцов Б.С. Построение потенциальных кривых межчастичного взаимодействия в расплаве кремнезема на основе квантово-химических расчетов методом МПДДП // Расплавы, 1991. № 6. С. 51—56.