Свойства смешения, локальная структура и электростатические поля в твердом растворе NaCl-KCl по данным компьютерного моделирования[1]

Леоненко Е.В.[2]
студент
Московский Государственный Университет им. Ломоносова, Геологический ф-т, Москва, Россия
E-mail: egorleo@mail.ru

Методом атомистических парных потенциалов проведено компьютерное моделирование структур, упругих и термодинамических свойств твердого раствора NaCl-KCl при помощи программного комплекса GULP, в основе которого лежит поиск минимума структурной энергии. Параметры потенциалов ионной модели получены оптимизацией в расчетах структурных, упругих и термодинамических свойств (энтропии S_T и изохорной теплоемкости C_V) чистых компонентов NaCl и KCl при стандартных условиях (298 K, 1 атм). Значения S_T и C_V, найденные в температурном интервале от 300 до 1100 K с помощью моделирования, хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Моделирование неупорядоченных концентрированных твердых растворов осуществлялось в сверхячейке с учетверенными параметрами структур NaCl и KCl, содержащей 512 атомов. Для составов $K_xNa_{1-x}Cl$ x = 0.125, 0.25, 0.5, 0.75 и 0,875, ионы Na^+ и K^+ в сверхячейке были статистически распределены при помощи генератора случайных чисел.

В результате расчетов найдены следующие свойства смешения для твердого раствора $K_xNa_{1-x}Cl$: энтальпия ΔH, параметр взаимодействия Q, энтропия ΔS, энергия Гиббса ΔG, отклонения объема ΔV и модуля сжатия ΔK от аддитивности. Полученные результаты находятся в хорошем согласии со структурными, механическими и термохимическими экспериментальными данными, а также существенно уточняют представления феноменологической теории твердых растворов.

На основании рассчитанных термодинамических свойств смешения оценены значения энергии Гиббса и области стабильности (критическая температура, пределы смесимости на основе обоих компонентов) твердого раствора, которые хорошо согласуются с экспериментальной диаграммой состояния для системы NaCl-KCl.

Проведен анализ искажений структуры твердого раствора за счет релаксации всех позиций атомов и сдвигов катионов и анионов из их идеальных положений. Точечная симметрия всех ионных позиций $\bar{1}$. Полученные данные в целом согласуются с феноменологической моделью, но, кроме того, выявляют новые детали, которые эта модель не учитывает.

Значения электростатического потенциала (с симметрией $\bar{1}$) в равновесных позициях всех ионов в твердом растворе зависят как от среднего межатомного расстояния, так и от степени искажения ближайшего окружения катионов K^+ и Na^+ и особенно анионов Cl^-. Приводятся корреляционные диаграммы и уравнения регрессии для всех указанных выше зависимостей.

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 05-05-64721) и фонда поддержки ведущих научных школ (грант № НШ-8091.2005.5).

[2] Автор выражает признательность за помощь в работе и подготовке доклада своим руководителям: академику РАН, проф. В. С. Урусову, доценту Н. Н. Еремину и ассистенту Т. Г. Петровой.