

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи

УДК 541.12.011.2/3:541.135.4

Шустерман Михаил Семенович

**ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ФЛЮОРИТОПОДОБНЫХ СИСТЕМ:
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ.**

02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

**Санкт-Петербург
2005**

Работа выполнена на кафедре химии твердого тела химического факультета
Санкт-Петербургского государственного университета

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор
Пиотровская Елена Михайловна

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор
Пронкин Алексей Алексеевич
доктор химических наук,
доцент
Тихонов Петр Алексеевич

Ведущая организация: Государственный научный центр РФ
«Научно-исследовательский
физико-химический институт им. Л. Я. Карпова»

Защита диссертации состоится 22 декабря 2005 г. в 15⁰⁰ час. на заседании диссертационного
совета Д 212.232.41 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора наук при
Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199004, Санкт-Петербург,
Средний проспект В.О., д. 41/43, БХА.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. А. М. Горького
СПбГУ, Университетская наб., 7/9.

Автореферат разослан «19» ноября 2005 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор

Бальмаков М. Д.

2007-4

399

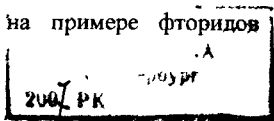
238 792 7

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Твердые электролиты (ТЭЛ), или суперионные проводники (СИП), – вещества, способные к образованию твердых фаз, где ионы одного типа находятся в разупорядоченном состоянии с высокой подвижностью и перемещаются в потенциальном поле, образованном жесткой подрешеткой ионов другого типа, – имеют важное теоретическое и прикладное значение, в том числе в квантовой электронике, прикладной оптике, сенсорной технике и т. д.

Несмотря на интенсивный характер исследований, единой теории суперионной проводимости к настоящему времени не создано, хотя существует много различных моделей с ограниченной областью применения. Поэтому для понимания процессов, происходящих в ТЭЛ, весьма полезны могут быть методы численного эксперимента (компьютерного моделирования), в частности – метод молекулярной динамики (МД), основанный (в классической версии) на численном решении ньютоновских уравнений движения для модельной системы, состоящей из сравнительно небольшого числа частиц (сотни или тысячи), взаимодействующих друг с другом согласно той или иной выбранной модели потенциала. При этом используются стандартные методы, позволяющие учесть макроскопичность реальной системы. Результаты численного эксперимента могут быть сравнены как с опытными данными, так и с результатами «строгого» теоретического исследования (например, квантовохимических расчетов). Кроме того, моделирование позволяет легко и наглядно получить такие микроскопические характеристики системы (описывающие, например, пространственное распределение и движение частиц), которые в реальном эксперименте не определяются или определяются лишь опосредованно, с использованием ряда дополнительных, в той или иной мере произвольных допущений. В частности, путем молекулярно-динамического компьютерного моделирования можно подробно исследовать пространственное распределение и механизмы транспорта частиц в системах самого разного состава и структуры, – например, механизмы проводимости в ионопроводящих конденсированных фазах, включая СИП.

Цель работы. Целью настоящей работы является построение и изучение методом МД модели суперионной проводимости на примере фторидов со



структурой типа флюорита. Исследуются стехиометрические и нестехиометрические системы флюоритовой структуры ($Ba_{1-x}Gd_xF_{2+x}$, $Sr_{1-x}Gd_xF_{2+x}$ и $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$) в широком интервале температур и составов с расчетом энергетических и транспортных характеристик моделируемой фазы и особенностей кристаллохимической структуры (характеристики пространственного расположения ионов, локальные искажения кристаллической решетки при наличии собственных и примесных дефектов). Результаты расчетов сравниваются с экспериментальными данными, что позволяет дать оценку возможностям используемых моделей.

Практическая значимость. Численное моделирование нестехиометрических флюоритоподобных твердых электролитов позволяет более полно изучить структурные характеристики данных веществ и особенности движения ионов фтора в исследуемых системах. Путем сравнения результатов полученных методом МД друг с другом и с имеющимися в литературе данными традиционных экспериментов были сделаны выводы о пригодности модельных характеристик (параметров потенциала межчастичного взаимодействия), используемых для описания систем, для выявления структурных особенностей моделируемых фаз, механизмов транспортных явлений в них и т.д. В свою очередь, опробованные таким образом модели могут быть использованы для получения более подробной информации о процессах, происходящих в данных системах, включая те, с которыми связано практическое применение ТЭЛ. Полученные результаты, показывающие, что возможности применения простых потенциальных моделей для описания свойств исследуемых систем достаточно высоки, способствуют прогрессу исследований суперионных проводников в целом.

Научная новизна. Впервые проведено компьютерное моделирование ряда нестехиометрических флюоритоподобных систем в широком интервале температур при помощи двух вариантов сравнительно простых модельных потенциалов, с подробным изучением преимущественного расположения и характера движения ионов в кристалле. Данная методика впервые систематически применена к нестехиометрическим фазам с различным соотношением радиусов катионов, входящих в их состав (что обуславливает достаточно тонкие различия в структуре кристалла). Это дает возможность существенно продвинуться в понимании сферы

применимости классических представлений, лежащих в основе метода МД, для описания свойств ионных твердых фаз вообще и ТЭЛ в частности.

На защиту выносятся следующие положения.

1. Простой модельный потенциал Борна — Майера — Хаггинса позволяет удовлетворительно воспроизвести в ходе молекулярно-динамического моделирования важнейшие особенности поведения таких флюоритоподобных суперионных систем, как фторид бария и твердый раствор $Ba_{1-x}Gd_xF_{2-x}$, в частности — суперионный переход с разупорядочением анионной подрешетки.

2. Для системы $Ba_{1-x}Gd_xF_{2-x}$ простая модель Борна — Майера — Хаггинса позволяет не только рассчитать методом МД термодинамические и транспортные свойства в разумном согласии с экспериментом, но и воспроизвести некоторые нетривиальные экспериментально наблюдаемые структурные особенности твердого раствора, связанные с предпочтительными пространственными конфигурациями ионов.

3. По результатам МД-моделирования стронцийсодержащих флюоритоподобных систем (SrF_2 , $Sr_{1-x}Gd_xF_{2-x}$, $Sr_{1-x}La_xF_{2-x}$) с использованием потенциала Борна — Майера — Хаггинса можно сделать вывод о необходимости усовершенствования модели.

4. Численный эксперимент с применением «оболочечной модели» позволяет рассчитать термодинамические и транспортные свойства чистого фторида стронция в хорошем согласии с экспериментальными данными. Для моделирования твердого раствора с редкоземельной примесью ($Sr_{1-x}Gd_xF_{2-x}$) требуется дальнейшее усовершенствование модельного потенциала.

Апробация работы и публикации. Результаты работы докладывались на IV Международной конференции «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии» (Санкт-Петербург, 2004), на Конференции по термодинамике сплавов TOFA 2004 (Вена, 2004). По теме работы опубликованы две статьи, два тезиса докладов.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и заключения, списка литературы. Работа изложена на 78 страницах, включает 4 таблицы, 21 рисунок и список литературы из 146 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Глава 1 посвящена обзору литературы по применению методов численного моделирования (методы молекулярной динамики, Монте-Карло, молекулярной статистики) для изучения суперионных проводников. Особое внимание уделено исследованиям, посвященным ТЭЛ со структурой типа флюорита, и сравнению данных эксперимента и компьютерного моделирования для флюоритоподобных систем.

Глава 2 описывает используемые модельные потенциалы и методики моделирования.

В настоящей работе методом молекулярной динамики (МД) при постоянных температуре и объеме изучаются суперионные системы со структурой типа флюорита $Ba_{1-x}Gd_xF_{2-x}$, $Sr_{1-x}Gd_xF_{2-x}$ и $Sr_{1-x}La_xF_{2-x}$ (включая чистые BaF_2 и SrF_2 , что соответствует $x=0$). Применяются простые парно-аддитивные модельные потенциалы межчастичных взаимодействий, включающие дальнедействующую кулоновскую составляющую (с использованием стандартной процедуры суммирования по Эвальду для учета электростатических взаимодействий на дальних расстояниях) и короткодействующую составляющую, описываемую при помощи модели Борна — Майера — Хаггинса или, в более сложном варианте, «оболочечной модели». Системы рассматриваются в широком интервале температур (700 — 1900 К) и составов ($0 \leq x \leq 0,25$). Производится расчет совокупности термодинамических свойств (внутренняя энергия, теплоемкость), транспортных (коэффициенты диффузии ионов) и структурных характеристик. Изучается механизм движения ионов

Для проведения численного моделирования используется стандартный алгоритм метода МД в каноническом (NVT) ансамбле. Применяются периодические граничные условия.

Глава 3 посвящена изложению результатов расчетов термодинамических и транспортных свойств систем $Ba_{1-x}Gd_xF_{2+x}$, $Sr_{1-x}Gd_xF_{2+x}$, $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$ с применением потенциала Борна — Майера — Хаггинса.

Рассчитанные значения внутренней энергии E моделируемых систем в зависимости от температуры T представлены на рис. 1, а, б.

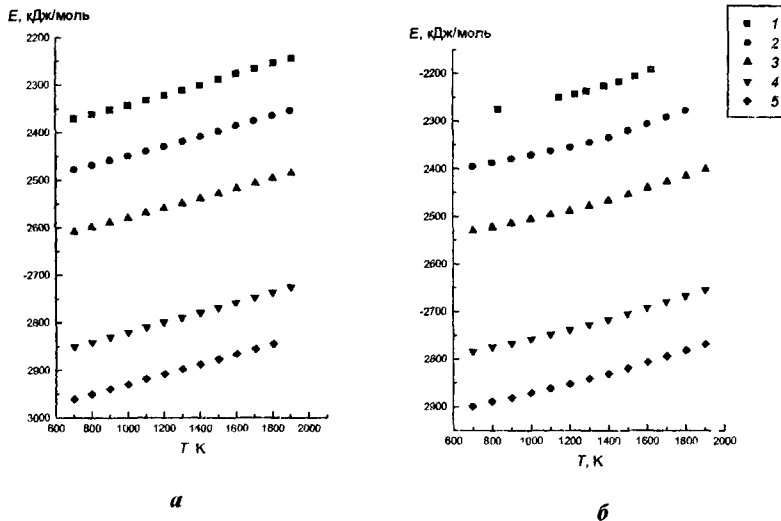


Рис 1 Рассчитанные методом МД температурные зависимости внутренней энергии для $Ba_{1-x}Gd_xF_{2+x}$ (а) и $Sr_{1-x}Gd_xF_{2+x}$ (б).

1 – $x=0$; 2 – $x=0,0463$; 3 – $x=0,1019$; 4 – $x=0,2037$; 5 – $x=0,25$

С добавлением гадолиния рост теплоемкости в соответствии с температурой в модельных системах становится слабее. При этом в системе $Ba_{1-x}Gd_xF_{2+x}$ он продолжает четко прослеживаться вплоть до $x=0,25$, в то время как в $Sr_{1-x}Gd_xF_{2+x}$ он заметен лишь при $x=0,0463$ и $x=0,1019$, а при $x>0,2$ теплоемкость при повышении температуры почти не изменяется (табл. 1).

Следует отметить, что экспериментальные термодинамические характеристики суперионного перехода в соответствующих фазах несколько отличаются от получаемых при МД-моделировании. Как это уже наблюдалось в случае чистого BaF_2 и системы $Ba_{1-x}Gd_xF_{2+x}$ при использовании других параметров модельного потенциала, методом МД не удастся воспроизвести экспериментальный S-образный вид зависимости $E(T)$ в области перехода, означающий, что теплоемкость не возрастает монотонно с температурой, а имеет максимум при некотором значении T (это значение равно примерно 1265 K для BaF_2 и 1450 K — для SrF_2). Можно предположить, что в модельной системе имеет место «размытый» переход в суперионное состояние, с постепенным, а не скачкообразным разупорядочением

анионной подрешетки. Это расходится с экспериментальными данными для чистых фторидов бария и стронция, но твердые растворы со значительной концентрацией редкоземельной примеси вполне могут вести себя таким образом. В условиях МД-моделирования возможны как переохлаждение жидкости, так и перегрев твердой фазы (из-за накладываемых периодических граничных условий); даже с учетом этого обстоятельства, однако, видно, что есть определенные расхождения между результатами, полученными методом МД, и экспериментом, которые могут объясняться недостатками используемого модельного потенциала.

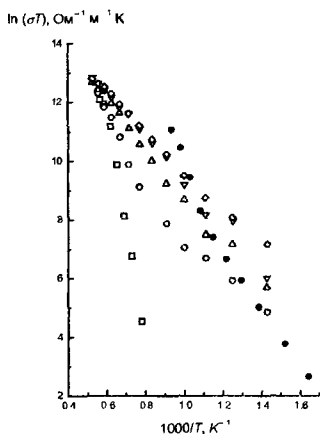
X	$Ba_{1-x}Gd_xF_{2+x}$		$Sr_{1-x}Gd_xF_{2+x}$	
	Интервал температур, К	C , Дж/(моль·К)	Интервал температур, К	C , Дж/(моль·К)
0	800 – 1250	82	700 – 1300	96
	1350 – 1800	150	1400 – 1900	113
0,0463	700 – 1200	82	700 – 1300	96
	1400 – 1800	140	1400 – 1900	108
0,1019	700 – 1200	82	700 – 1300	96
	1400 – 1800	128	1400 – 1900	103
0,2037	700 – 1200	85	700 – 1300	96
	1400 – 1800	118	1400 – 1900	99
0,25	700 – 1200	86	700 – 1300	96
	1400 – 1800	115	1400 – 1900	97

Таблица 1 Средняя теплоёмкость C моделируемых систем $Ba_{1-x}Gd_xF_{2+x}$ и $Sr_{1-x}Gd_xF_{2+x}$ при температурах ниже и выше области суперионного перехода.

Для обеих моделируемых систем наблюдается практически линейная зависимость энергии от концентрации гадолиния.

Температурные зависимости рассчитанных значений электропроводности σ (для $Ba_{0,8}Gd_{0,2}F_{2,2}$ – вместе с экспериментальными данными) представлены на рис. 2

а



б

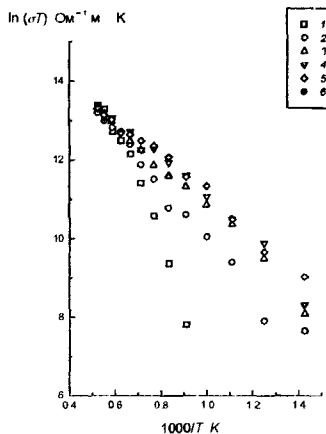


Рис 2 Температурные зависимости рассчитанной методом МД электропроводности для $Ba_{1-x}Gd_xF_{2+x}$ (а) и $Sr_{1-x}Gd_xF_{2+x}$ (б).

1 - $x=0$; 2 - $x=0,0463$; 3 - $x=0,1019$; 4 - $x=0,2037$; 5 - $x=0,25$; 6 - экспериментальные данные для $Ba_{0,8}Gd_{0,2}F_{2,2}$

Температурная зависимость подвижности ионов в модельной системе оказывается заметно более полой, чем в реальном твердом электролите. Это легко видеть, если из зависимости $\ln D(1/T)$ или $\ln(\sigma T)(1/T)$ оценить энтальпию активации ΔH , исходя из уравнения Аррениуса:

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{\Delta H}{kT}$$

Расчет показывает, что как для $Ba_{1-x}Gd_xF_{2+x}$, так и для $Sr_{1-x}Gd_xF_{2+x}$ при $0,05 \leq x \leq 0,25$ энтальпия активации в пределах погрешности практически не зависит от x и составляет в температурном интервале 700—1100 К примерно 0,56 эВ для барийсодержащей модельной системы и примерно 0,53 эВ — для стронцийсодержащей (рис 3).

Необходимо отметить, что значения электропроводности стронцийсодержащих систем при 1000–1300 К, рассчитанные методом МД в настоящей работе, оказываются в 10–20 раз выше экспериментальных.

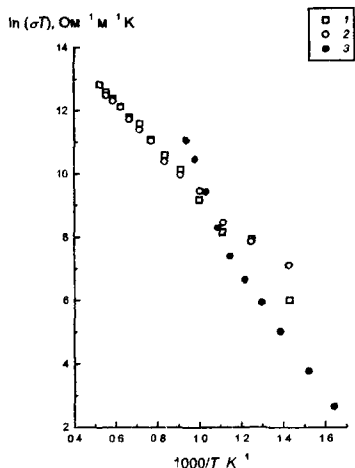


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности для системы $Ba_{1-x}Gd_xF_{2+x}$ при $x \approx 0,2$.

1 – численный эксперимент для $Ba_{0,7963}Gd_{0,2037}F_{2,2037}$, настоящая работа; 2 – численный эксперимент для $Ba_{0,7963}Gd_{0,2037}F_{2,2037}$, потенциал; 3 – экспериментальные данные для $Ba_{0,8}Gd_{0,2}F_{2,2}$.

При интерпретации полученных методом МД данных следует выделить две особенности реальных систем данного типа, существенным образом определяющих их свойства и не воспроизводимых или не в полной мере воспроизводимых в рамках вышеописанной модели:

1. Для кристаллических фаз со структурой типа флюорита характерно образование сравнительно устойчивых «кластеров» собственных и примесных дефектов с возможностью перекрытия соответствующих дефектных областей.
2. При высоких температурах, отвечающих суперионному состоянию, в реальной системе могут играть существенную роль дефекты, не являющиеся точечными, моделирование которых требует существенной модификации используемых алгоритмов метода МД.

Глава 4 содержит изложение результатов исследования структурных характеристик указанных модельных систем в численном эксперименте с использованием простого модельного потенциала Борна — Майера — Хаггинса

В настоящей работе рассчитывались ион-ионные радиальные корреляционные функции, вычислялось пространственное распределение анионной плотности относительно катионной подрешетки кристалла, исследовалось движение ионов фтора и их предпочтительное расположение по отношению к ионам редкоземельной примеси.

Рассчитанные корреляционные функции $g_{M-F}(r)$ и $g_{R-F}(r)$, описывающие корреляции $M^{2+}-F^-$ ($M - Ba, Sr$) и $R^{3+}-F^-$ ($R - Gd, La$) соответственно, ведут себя в целом аналогично корреляционным функциям $g_{Ba-F}(r)$ и $g_{Gd-F}(r)$, полученным для модельной системы $Ba_{1-x}Gd_xF_{2-x}$ с применением других параметров потенциала. На основании соответствующих расчетов и графических сопоставлений можно предположить, что в присутствии примеси гадолиния происходит искажение решетки, при котором ионы Gd^{3+} и F^- проявляют тенденцию смещаться в направлении друг к другу. Для функции $g_{La-F}(r)$ в системе $Sr_{1-x}La_xF_{2-x}$ такое поведение не обнаружено, что, в принципе, неудивительно с учетом большего радиуса иона La^{3+} . Соответственно, при сравнительно низкой температуре (800 K) для $Sr_{1-x}Gd_xF_{2-x}$ экспериментальная графическая кривая заметно более сглажена по сравнению с $Ba_{1-x}Gd_xF_{2-x}$, особенно в присутствии редкоземельной примеси

Следовательно, в модельной системе $Sr_{1-x}Gd_xF_{2+x}$ и особенно в $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$ степень разупорядоченности анионной подрешетки существенно выше, чем в барийсодержащей системе.

Этот вывод подтверждается рассмотрением пространственного распределения анионной плотности (рис.4).

В $Ba_{0.8981}Gd_{0.1019}F_{2.1019}$ при 800 K междоузельные ионы фтора располагаются почти исключительно вблизи центров кубов, образуемых узлами идеальной анионной подрешетки (в обозначениях Уайкова – в окрестностях кристаллографических позиций 4b). Повышение содержания гадолиния приводит к появлению локальных максимумов анионной плотности также и в кристаллографических позициях 48I, что можно видеть из сравнения рис. 4, а, б и 4, в, г. Системы $Sr_{1-x}Gd_xF_{2-x}$ и $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$ обнаруживают заметные структурные отличия от $Ba_{1-x}Gd_xF_{2-x}$, подтверждая предположение о том, что обе стронцийсодержащие модельные системы, в особенности $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$, обнаруживают существенно более высокую степень разупорядочения анионной

комплексов «катион редкоземельной примеси междуузельный ион фтора» в модельных системах путем анализа диффузионного движения анионов при различных начальных конфигурациях. Сопоставляя результаты численного моделирования с экспериментом, с учетом данных по термодинамическим и транспортным свойствам изучаемых систем, следует отметить, что используемый модельный потенциал для барийсодержащей системы дает возможность воспроизвести ее свойства достаточно удовлетворительно. Вместе с тем, нашими результатами подтверждается выдвинутое на основании экспериментально наблюдаемых закономерностей предположение о сосуществовании в $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_{2-x}$ междуузельных ионов фтора в различных позициях (как 48i, так и 32f), в отличие от $\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_{2+x}$, где позиции 48i определенно преобладают.

Глава 5 посвящена моделированию чистого SrF_2 и твердого раствора $\text{Sr}_{0,7963}\text{Gd}_{0,2037}\text{F}_{2,2037}$ с применением «оболочечной» модели Дика — Оверхаузера, учитывающей поляризуемость ионов, для описания взаимодействий Sr-F и F-F.

Для моделирования использовались три варианта модели (два — с короткодействующей составляющей вида exp-6 и различными параметрами потенциала, один — с короткодействующей составляющей типа Морзе). Параметры этих моделей, взятые из литературы, подбирались в ходе молекулярно-статистических расчетов свойств чистого кристалла SrF_2 при нулевой температуре (в частности, упругих констант и энергий образования дефектов).

В ходе проведенного нами МД-моделирования найдено, что эти модели дают существенно более близкую к экспериментальной температурную зависимость электропроводности чистого фторида стронция, нежели модель Борна — Майера — Хаггинса, не учитывающая поляризуемости. Наилучшее согласие может быть получено при использовании одного из наборов параметров с короткодействующим потенциалом exp-6 (рис. 5).

В то же время использование данного модельного потенциала в сочетании с прежним (в рамках модели Борна — Майера — Хаггинса без учета поляризуемости) описанием взаимодействий Gd-F приводит к существенно (по крайней мере на десятичный порядок) завышенным значениям σ при температурах (900 — 1100 K), для которых доступны экспериментальные данные. Можно предположить, что используемая для описания совокупности ион-ионных

взаимодействий модель недооценивает эффект притяжения между ионами фтора и редкоземельной примеси (в реальной системе проявляющийся, в частности, в образовании устойчивых кластерных структурных фрагментов)

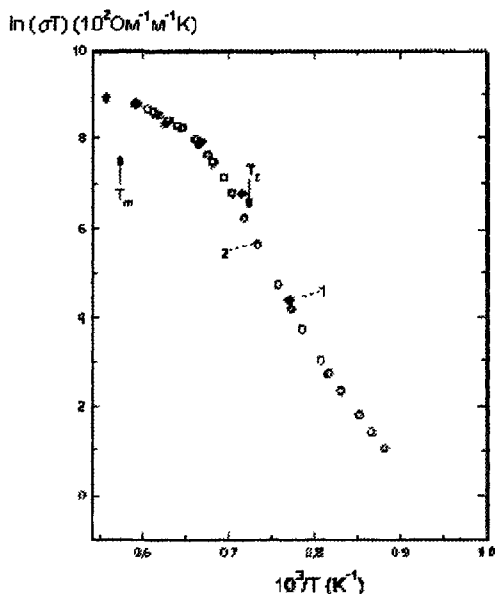


Рис 5 Температурная зависимость электропроводности для чистого SrF_2 .

1 – результаты численного моделирования; 2 – экспериментальные данные.

Основные результаты и выводы.

1. При моделировании методом МД систем $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_{2+x}$ в широком интервале температур (700 — 1000 К) и составов ($0 \leq x \leq 0,25$) с использованием простого модельного потенциала Борна — Майера — Хаггинса важнейшие особенности поведения этих систем удовлетворительно воспроизводятся. В частности, воспроизведен экспериментально наблюдаемый при нагревании переход твердой фазы с первоначально упорядоченной анионной подрешеткой в суперионное состояние, с последующим плавлением. Сходятся с экспериментом такие характеристики модельной суперионной системы, как повышенная (по сравнению с кристаллом с упорядоченной анионной подрешеткой) теплоемкость и отклонение температурной зависимости электропроводности и коэффициента диффузии анионов от аррениусовского поведения. В то же время сохраняются определенные расхождения с экспериментальными данными, которые

могут быть обусловлены как некоторой переоценкой отталкивания анионов в используемой модели, так и необходимостью учета дефектов, не являющихся точечными, при рассмотрении высокотемпературного поведения изучаемых систем.

2. Для кристаллической фазы $Ba_{1-x}Gd_xF_{2+x}$ при температурах ниже суперионного перехода подтверждена предпочтительная склонность ионов редкоземельной примеси и междоузельных ионов фтора к образованию тригональных дипольных комплексов по сравнению с тетрагональными. Отслежена тенденция к ассоциации примесных катионов. Воспроизведена сравнительно устойчивая простейшая кластерная структура, образующаяся в результате димеризации тригональных дипольных комплексов. В согласии с выдвигавшимися ранее моделями, увеличение концентрации редкоземельной примеси в твердом растворе приводит к разупорядочению анионной подрешетки – локальному при малых концентрациях примеси, с тенденцией к перекрыванию разупорядоченных областей с ростом концентрации. Это перекрывание сопровождается существенным ослаблением концентрационной зависимости подвижности анионов в целом.

3. Дана оценка использованным модельным потенциалам. Найдено, что в рамках модели Борна — Майера — Хаггинса стронцийсодержащие системы, особенно $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$, обнаруживают значительно большую склонность к разупорядочению анионной подрешетки по сравнению с $Ba_{1-x}Gd_xF_{2+x}$. Можно предположить, что данный модельный потенциал для SrF_2 и систем на его основе достаточно адекватно описывает межчастичное отталкивание на малых расстояниях, но недооценивает эффект притяжения и, как следствие, прочность кристаллической структуры. На основании результатов моделирования $Sr_{1-x}Gd_xF_{2+x}$ и $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$ сделан вывод о целесообразности усовершенствования имеющегося модельного потенциала для взаимодействий $Sr^{2+}-F^-$ с целью более адекватного воспроизведения свойств флюоритоподобных систем на основе фторида стронция, включая подробный анализ дефектной структуры кристалла.

4. При моделировании чистого фторида стронция и системы $Sr_{1-x}Gd_xF_{2+x}$ с применением «оболочечной модели» показано, что данная модель (с использованием ранее полученных в литературе параметров) позволяет вполне удовлетворительно воспроизвести термодинамические и транспортные свойства SrF_2 в широком интервале температур. В то же время для моделирования твердых

растворов на основе фторида стронция с редкоземельной примесью требуется дальнейшее усовершенствование модельного потенциала.

Можно предположить, что в использованных модельных потенциалах Борна — Майера -- Хаггинса несколько преувеличена интенсивность отталкивания $F^- - F^-$, а для бинарной системы -- недооценивается роль пригнания $Gd^{3+} - F^-$. Вероятно, дальнейшее усовершенствование модели позволит улучшить результаты компьютерного моделирования для изученных в настоящей работе и других аналогичных систем. При этом целесообразно также увеличение размера ячейки МД, возможно, с явным учетом при этом способности дефектов к «кластеризации».

Автор выражает глубокую благодарность к. х. н. И. Ю. Готлибу за постоянную помощь при выполнении работы и подготовке диссертации.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. М. С. Шустерман, И. Ю. Готлиб, И. В. Мурин, Е. М. Пиотровская. **Молекулярно-динамическое моделирование систем $Sr_{1-x}Gd_xF_{2+x}$ и $Ba_{1-x}Gd_xF_{2+x}$ в широком интервале температур и составов. I. Термодинамические и транспортные свойства.** Вестник СПбГУ. Сер 4, 2004, вып 3. С. 40–47.

2. М. С. Шустерман, К. Э. Чураков, И. Ю. Готлиб, И. В. Мурин, Е. М. Пиотровская. **Молекулярно-динамическое моделирование нестехиометрических флюоритоподобных твёрдых электролитов. II. Структурные характеристики и движение ионов фтора.** Вестник СПбГУ. Сер 4, 2005, вып 1

3. И. Ю. Готлиб, М. С. Шустерман, Е. М. Пиотровская, И. В. Мурин. **Молекулярно-динамическое моделирование твердых электролитов $Ba_{1-x}Gd_xF_{2+x}$ и $Sr_{1-x}Gd_xF_{2+x}$.** IV Международная конференция «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии». Санкт-Петербург, 2004. Авторефераты докладов. С 173.

4. I. Yu. Gotlib, M. S. Shusterman, E. M. Piotrovskaya, N. A. Smirnova. **Molecular dynamics simulation of fluorite- and tysonite-type solid electrolytes.** TOFA 2004 Discussion Meeting on Thermodynamics of Alloys. Vienna, Austria, September 12–17, 2004. Abstracts. P. O31.

Подписано в печать 11 2005 Формат бумаги 60x84 1/16.

Бумага офсетная Печать ризографическая Усл печ л. 1,0

Тираж 100 экз. Заказ 3696

Отпечатано в отделе оперативной полиграфии НИИХ СПбГУ
198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр 26

РНБ Русский фонд

2007-4

311



31 ЯНВ 2006