Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский Государственный университет имени М.В. Ломоносова»

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Направление ГЕОЛОГИЯ

Кафедра КРИСТАЛЛОГРАФИИ И КРИСТАЛЛОХИМИИ

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ (БАКАЛАВРСКАЯ) РАБОТА

Атомистическое моделирование твёрдых растворов стехиометрических и катион-дефицитных молибдатов
Atomistic simulation of solid solutions of stoichiometric and cation-deficient molybdates

Студент Антонов Даниил Иванович

Заведующий кафедрой профессор РАН, д.х.н. Еремин Н.Н.
Руководитель с.н.с., к.ф.-м.н. Дудникова В.Б.
Рецензент профессор РАН, д.т.н. Жариков Е.В.

МОСКВА
2019 г.

Содержание.

Введение. 3

Глава1. Литературный обзор.....6

1.1. Объекты исследования. 6

1.1.1. Стехиометрические молибдаты и их твёрдые растворы. 6

1.1.2. Катион-дефицитные простые $Gd_2(MoO_4)_3$ и двойные молибдаты. 7

1.1.3. Экспериментальные исследования твёрдых растворов Na_2MoO_4 – $Gd_2(MoO_4)_3$...8

1.2. Моделирование твёрдых растворов замещения......12

1.2.1. Энергетические эффекты образования твёрдого раствора замещения.....12

1.2.2. Локальная структура твёрдых растворов замещения. 13

1.3. Компьютерное моделирование методом межатомных потенциалов. 14

Глава 2. Практическая часть. 23

2.1. Методика моделирования. 23

2.2. Моделирование стехиометрических молибдатов $CaMoO_4$, $NaGd(MoO_4)_2$ и их твёрдых растворов......25

2.2.1. Сравнение результатов моделирования $NaGd(MoO_4)_2$ в изотропном и анизотропном приближениях.....25

2.2.2. Свойства твёрдых растворов $Ca_{1-x}Na_{x/2}Gd_{x/2}MoO_4$. 26

2.2.3. Расчёт энергии смешения Гиббса для системы $CaMoO_4$ – $Na_{1/2}Gd_{1/2}MoO_4$. 29

2.2.4. Анализ локальной структуры твёрдых растворов $Ca_{1-x}Na_{x/2}Gd_{x/2}MoO_4$.....32

2.3. Моделирование катион-дефицитных твёрдых растворов $NaGd(MoO_4)_2$ – $Gd_2(MoO_4)_3$. 35

2.3.1. Выбор сверхъячейки для моделирования. 35

2.3.2. Свойства твёрдых растворов $Na_{(2-3x)}Gd_x\square_{(2x-1)}MoO_4$.....38

2.3.3. Исследование зависимостей энергии смешения Гиббса от состава и температуры.....46

Заключение. 50

Приложения.....53

Список литературы.....62

Введение.

Работа представляет собой часть исследований по моделированию простых и двойных молибдатов стехиометрического и катион-дефицитного составов, проводимых на кафедре кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ [1-4].

В настоящее время есть несколько факторов определяющих интерес к исследованию этих соединений: поиск новых люминофоров, лазерных материалов, пьезо- и сегнетоэлектриков [5], перспектива возможного использования катион-дефицитных молибдатов в качестве твердотельных лазеров с перестраиваемой частотой [6-7].

Основоположником молибдатов является повеллит ($CaMoO_4$). Это природный минерал, который образуется в качестве продукта изменения молибденита MoS_2 в условиях окисления. Повеллит также образуется в качестве вторичного минерала при коррозии боросиликатных стёкол Mo-содержащих ядерных отходов. В ходе этого процесса радионуклиды могут образовывать термодинамически стабильные твёрдые растворы с повеллитом, и, таким образом, остаются фактически неподвижными после аварии. Молибдат кальция $CaMoO_4$ интересен и тем, что демонстрирует эффективное комбинационное рассеяние света и нелинейно-оптические свойства.

Двойные молибдаты и вольфраматы щелочных и редкоземельных элементов и их твёрдые растворы являются представителями обширного семейства соединений с общей формулой $M_mRe_nTO_4$ (где M = Li, Na, K; Re = Y, La, Gd, Lu …; T = Mo, W) и кристаллизуются в нескольких различных структурных типах [5, 8]. Они могут существовать как в виде стехиометрических ($m = n = 1/2$), так и в виде сильно различающихся по составу катион-дефицитных соединений ($m < n$) [9, 10], ряд которых, по данным [11], обладает несоразмерно модулированной структурой.

Двойные молибдаты и вольфраматы характеризуются разупорядоченной структурой, что приводит к неоднородному уширению спектральных полос поглощения и люминесценции активаторных ионов, в связи с чем эти материалы представляют значительный интерес для создания на их основе твердотельных лазеров, генерирующих перестраиваемое излучение и ультракороткие импульсы фемтосекундной длительности [12-13]. Кроме того, они находят применение в качестве люминофоров для создания светодиодов белого света [14-15].

Среди двойных молибдатов и вольфраматов кристаллы со структурой шеелита и шеелитоподобные соединения представляют особый интерес в силу высоких спектрально-люминесцентных характеристик и технологичности создаваемых на их основе устройств.

В стехиометрических соединениях и твёрдых растворах ионы щелочного и редкоземельного элементов входят в исходную структуру шеелита на место кальция в количествах, обеспечивающих зарядовую компенсацию.

Отдельную группу составляют нестехиометрические, так называемые катион-дефицитные соединения и твёрдые растворы на их основе [11, 16-19]. В катион-дефицитных системах концентрация трёхвалентных ионов превосходит концентрацию одновалентных, и компенсация их избыточного заряда частично происходит за счёт появления катионных вакансий в «кальциевой» подрешётке.

Проводимые в последние годы исследования показали, что атомистическое моделирование открывает возможности оперативной и адекватной характеристики этих систем, изучения их структурных, механических и термодинамических свойств. Важное значение для объяснения и прогнозирования спектроскопических характеристик кристаллов имеет анализ локального окружения иона активатора. Атомистическое моделирование позволяет анализировать локальную структуру кристаллов, в то время, как её экспериментальное исследование представляет значительные трудности.

Цели работы:

1. Моделирование стехиометрических молибдатов $CaMoO_4$, $NaGd(MoO_4)_2$ и их твёрдых растворов $Ca_{1-x}Na_{x/2}Gd_{x/2}MoO_4$. Оценка структурных, физических и термодинамических свойств в зависимости от состава твёрдого раствора и температуры. Сравнение результатов, полученных при моделировании в анизотропном и изотропном приближениях.

2. Моделирование катион-дефицитных твёрдых растворов $NaGd(MoO_4)_2$–$Gd_2(MoO_4)_3$ или $Na_{(2-3x)}Gd_x\square_{(2x-1)}MoO_4$. Оценка их структурных особенностей, физических и термодинамических свойств и их изменения в зависимости от состава твёрдого раствора. Термодинамическое исследование области конгруэнтного плавления в системе $NaGd(MoO_4)_2$–$Gd_2(MoO_4)_3$. Оценка устойчивости твёрдых растворов.

В задачи работы входило:

1. При моделировании стехиометрических молибдатов $CaMoO_4$, $NaGd(MoO_4)_2$ и их твёрдых растворов:

1.1. Проведение моделирования в сверхъячейке 7×2×2 в изотропном и анизотропном приближениях для температур 300 К, 600 К и 900 К.

1.2. Анализ полученных результатов в анизотропном и изотропном приближениях и сравнение с экспериментальными данными.

1.3. Расчёт энергии смешения Гиббса, для определения области существования твёрдых растворов в зависимости от состава и температуры.

1.4. Анализ локальной структуры твёрдых растворов $Ca_{1-x}Na_{x/2}Gd_{x/2}MoO_4$.

2. При моделировании катион-дефицитных твёрдых растворов $NaGd(MoO_4)_2$–$Gd_2(MoO_4)_3$:

2.1.Определение оптимального размера сверхъячейки для моделирования твёрдых растворов $NaGd(MoO_4)_2$–$Gd_2(MoO_4)_3$, с проведением расчётов в сверхъячейках 7×2×2, 6×3×2 и 5×5×3.

2.2. Анализ полученных структурных и физических данных, их сравнение с экспериментальными.

2.3. Изучение зависимостей энергии смешения Гиббса от состава твёрдого раствора и температуры.

2.4. Построение диаграммы субсолидусных превращений твёрдых растворов $Na_{(2-3x)}Gd_x\square_{(2x-1)}MoO_4$.

Глава1. Литературный обзор.

1.1. Объекты исследования.

1.1.1. Стехиометрические молибдаты и их твёрдые растворы.

Повеллит ($CaMoO_4$) – природный вторичный минерал (изоструктурен шеелиту), образующийся в зонах окисления молибденита (MoS_2). Пространственная группа симметрии $I4_1/a$, № 88 в международных таблицах кристаллографии, с точечной симметрией позицией центрального иона Ca^{2+}, координируемого восемью односвязными молибдатными группами, D_{2d}, а также S_4 [20]. Данная структура прекрасно подходит для образования твёрдых растворов. Избыточный положительный заряд, вносимый трёхвалентными ионами при замещении кальция, компенсируется за счёт сопряжённого изоморфизма с одновалентными ионами, например, щелочными металлами.

Двойные молибдаты $MRe(MoO_4)_2$ (M = Li, Na, Ag, K; Re=РЗЭ, Bi, Y) со структурой шеелита образуют самую обширную и наиболее изученную группу двойных молибдатов щелочных и трёхвалентных элементов. $MRe(MoO_4)_2$ выявлены практически во всех системах M_2MoO_4–$Re_2(MoO_4)_3$ (M = Li, Na, Ag, K; Re = РЗЭ) [20]. Двойной молибдат $NaGd(MoO_4)_2$ (NGM) также кристаллизуются в структуре шеелита (пр. гр. $I4_1/a$) при статистическом распределении катионов и вакансий по катионной подрешётке [5, 8].

В работе [20] экспериментально изучались твёрдые растворы $CaMoO_4$ – $NaGd(MoO_4)_2$ методом лазерной флуоресцентной спектроскопии с временным разрешением(TRLFS). Ионы Eu^{3+} в концентрации 50 ppm использовались в качестве флуоресцентного зонда. При этом предполагалось, что поведение ионов Eu^{3+} полностью отражает поведение ионов Gd^{3+}.

На спектрах возбуждения перехода $^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ всех членов ряда твердых растворов $Ca_2(MoO_4)_2$ – NaGd (Eu)$(MoO_4)_2$ легированных Eu^{3+}, зарегистрированных при низких температурах (T < 20K). Авторы получили уширение сигнала, которое может быть связано с распределением Eu^{3+} по нескольким очень похожим, но не идентичным узлам решётки. Наличие одного доминирующего сигнала во всех членах серии предполагает, что в структуре локальной координации трёхвалентных ионов во всём диапазоне составов отсутствуют или наблюдаются очень незначительные изменения.

Так же были авторами [20] были получены спектры излучения для всех образцов серии, которые не показали такого уширения пиков, как при возбуждении, с незначительными вариациями.

При этом спектральное разделение одиночных пиков усиливается с увеличением доли замещения Gd^{3+}. Авторы предполагают, что усиление расщепления обусловлено более

эффективным орбитальным перекрытием между флуоресцентным зондом и лигандом, что предполагает укорочение расстояния связи металл-лиганд. Это кажется вероятным, поскольку замена двухвалентного иона трёхвалентным увеличивает плотность заряда в кальциевом узле решётки. Однако эта оценка не поддерживается измерениями времени жизни.

На синтезированном монокристальном образце $NaGd_{1-x}Eu_x(MoO_4)_2$ с $x = 0.001$ были проведены поляризационно-зависимые измерения TRLFS. В результате авторы [20] пришли к заключению, что первоначальная симметрия кальциевой позиции в повеллите S_4 преобразуется в C_{2v} – точечную группу в $NaGd(MoO_4)_2$. Изменение симметрии позиции объясняется согласованным смещением двух атомов кислорода, которые не соответствуют всем другим атомам кислорода в структуре.

Также авторы [20] получили однородные составы во всём диапазоне серии, что позволило им предположить идеальное поведение твёрдого раствора. Повеллит, по-видимому, является идеальной матрицей для трёхвалентных лантаноидов (и актиноидов) из-за его способности образовывать твёрдый раствор во всём диапазоне состава от следового замещения до полного катионного обмена. Искажение решётки, вызванное замещением, незначительно. Можно ожидать, что это положительно повлияет на термодинамическую стабильность этих твёрдых растворов. Авторы работы [20] предполагают, что из-за незначительного искажения решётки увеличение энтропии при образовании твёрдого раствора будет больше, чем возрастание энтальпии, вызванное этими искажениями.

1.1.2. Катион-дефицитные простые $Gd_2(MoO_4)_3$ и двойные молибдаты.

Простые молибдаты $Gd_2(MoO_4)_3$ (GMO) можно разделить две главные группы:

1. Шеелитоподобные. Известна только одна моноклинная α-модификация с упорядочением вакансий в катионной подрешётке вдоль направления (110) (пр. гр. *C*2/*c*) [22-24].

2. Нешеелитоподобные. Известны две модификации: орторомбическая β'–фаза со свойствами сегнетоэлектрика-сегнетоэластика (пр. гр. *Pba*2) [25-26]; тетрагональная β–фаза со свойствами параэлектрика-параэластика (пр. гр. $P42_1m$) [25].

Есть также упоминание о существовании γ – фазы [26] вблизи температуры плавления (1433 K).

В процессе кристаллизации и охлаждения GMO претерпевает сложные полиморфные превращения. При высоких температурах (1123K) устойчива высокотемпературная тетрагональная параэлектрическая и параэластическая β-фаза. Ниже

1123K устойчивой становится моноклинная α-фаза. Однако переход β-фазы в α-фазу затруднён, из-за низкой диффузионной подвижности ионов и большого объёмного эффекта. Для его осуществления требуется продолжительная выдержка при температуре фазового перехода (1123K). Поэтому в обычных условиях роста кристалла из расплава переход в стабильную α-фазу не происходит и кристалл находится в метастабильном состоянии β-фазы. При достижении температуры Кюри (432K) происходит переход β-фазы в низкотемпературную сегнетоэлектрическую и сегнетоэластическую ромбическую β'-фазу [25-26] с незначительными структурными изменениями. В результате перехода из тетрагональной ячейки в ромбическую тетраэдры искажаются и меняют ориентацию [27]. В новой ячейке катионы Gd^{3+} занимают две кристаллографически неэквивалентные позиции с КЧ = 7.

При кристаллизации из расплава методом Чохральского могут быть получены кристаллы β'-GMO высокого оптического качества. В зависимости от условий синтеза при комнатной температуре могут существовать как стабильная α-фаза, так и метастабильная β'-фаза. Хотя ромбическая β'-модификация термодинамически метастабильна, однако кинетически она очень устойчива и в условиях окружающей среды может годами сохранять своё состояние вместо низкотемпературной моноклинной α-фазы.

Двойные катион-дефицитные молибдаты образуются в системах M_2MoO_4 – $Re_2(MoO_4)_3$ (M = Li^+, Na^+, K^+, Ag^+; Re = Ln^{3+}, Y^{3+}, Bi^{3+}), в которых известно об образовании катион-дефицитных фаз переменного состава с общей формулой $M_xRe_{3+(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}MoO_4$ ($0.125 < x < 0.5$), где □ – вакансии в катионных позициях. Известно об образовании отдельных представителей таких фаз переменного состава для других M_2MoO_4–$Re_2(MoO_4)_3$ систем: $M_{1/8}Re_{5/8}\square_{1/4}MoO_4$ фазы, образующиеся только в случае, если Re образует соединения $Re_2(MoO_4)_3$ с шеелитоподобной структурой [28-32]; $M_{2/7}Re_{4/7}\square_{1/7}MoO_4$ фазы [33-34].

1.1.3. Экспериментальные исследования твёрдых растворов Na_2MoO_4 – $Gd_2(MoO_4)_3$.

В работе [35] была выращена методом Чохральского концентрационная серия монокристаллов натрий-гадолиниевых молибдатов из расплавов стехиометрического и ряда нестехиометрических составов. Методом рентгеноспектрального микроанализа исследованы составы полученных кристаллов. Кроме того, были измерены параметры элементарной ячейки и гидростатическая плотность кристаллов, что позволило получить их формульное представление. Эти результаты показаны в таблице 1 и на рис. 1.

На рис. 1 составы расплавов (кружки) и составы выращенных из них кристаллов (треугольники) соединены стрелками (направление стрелки – от состава расплава, к составу кристалла). Такое изображение является очень удобным и позволяет достаточно быстро установить конгруэнтно-плавящийся состав. Из рис. 1 видно, что составы кристаллов отличаются от составов расплавов, причём в ряде случаев - весьма существенно. Составы кристаллов стремятся в некоторую область, выделенную на рис. 1 прямоугольником. При этом уменьшение длины стрелки от исходного состава до состава кристалла указывает на приближение к конгруэнтно-плавящемуся составу, где состав расплава и растущего из него кристалла должны совпадать.

Полученные результаты показывают (рис. 1), что область, в которой находится конгруэнтно-плавящийся состав натрий-гадолиниевого молибдата, имеет следующий диапазон концентраций компонентов: Na_2O – 13,7÷14,4 мол. %; Gd_2O_3 - 17,5÷18,1 мол. %;

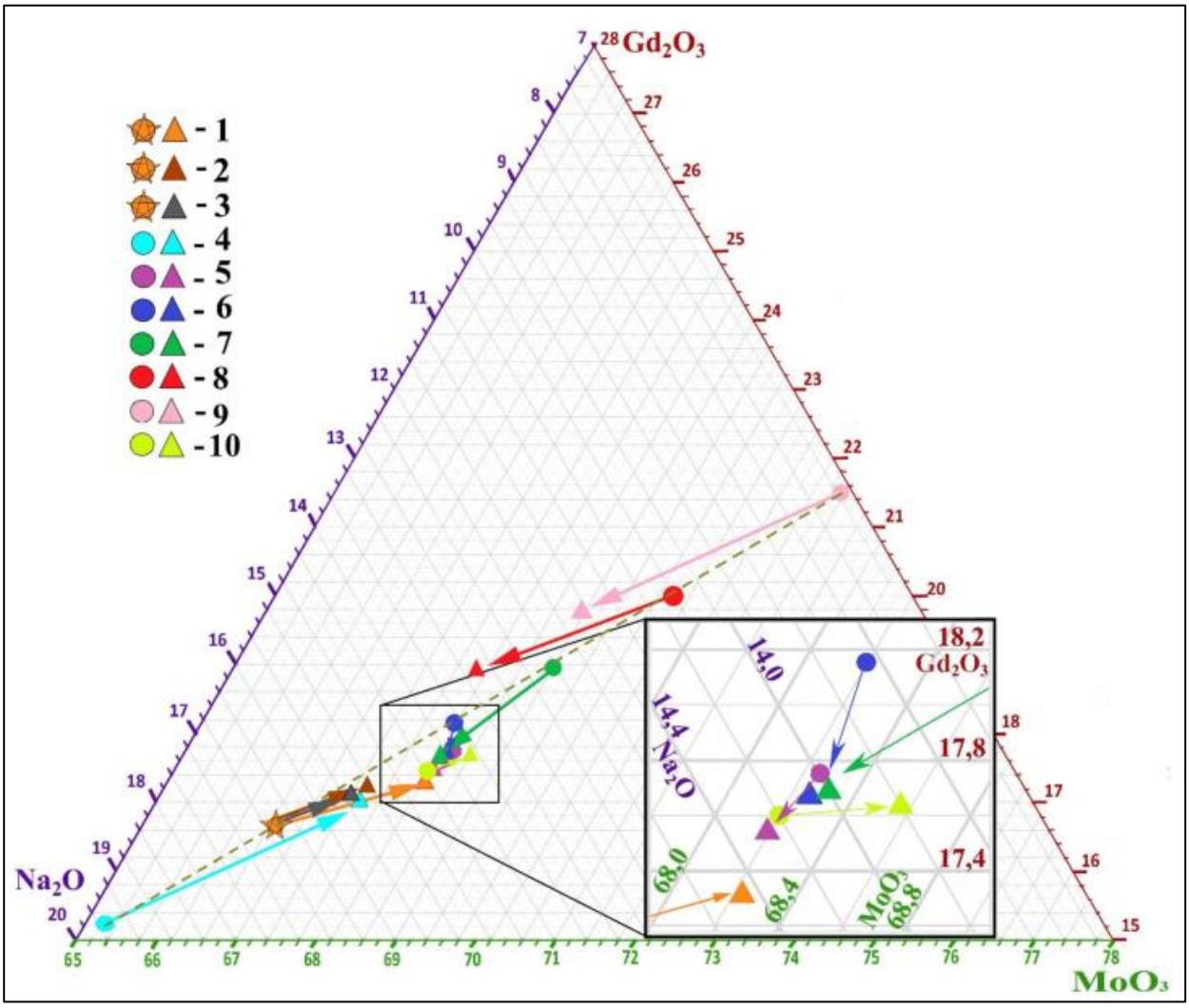


Рис. 1. Составы расплавов (кружки) и выращенных из них кристаллов (треугольники). Смещения составов от расплава к кристаллу показаны стрелками. На врезке – окрестности конгруэнтно-плавящегося состава в более крупном масштабе [35].

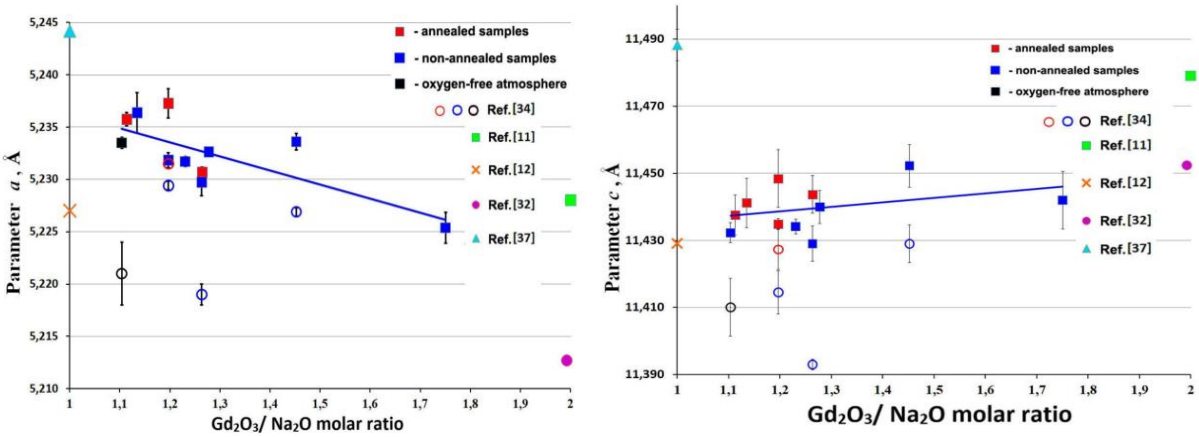


Рис. 2. Зависимость параметров элементарной ячейки от состава твёрдых растворов $Na_{1/2}Gd_{1/2}MoO_4$ – $Gd_2(MoO_4)_3$ [35]. Для данных из работ [11, 19, 36] (т.е. [32], [34] и [12] на рисунке соответственно) указано соотношение Gd_2O_3/Na_2O в расплаве, т.к. состав кристаллов не анализировался. Работы [11], [37] на рисунке – [18] и [42] по тексту соответственно.

MoO_3 68,2÷68,6 мол. %. Более точное значение конгруэнтно-плавящегося состава определить не удалось, несмотря на проведение нескольких экспериментов по выращиванию из очень близких составов. Из рис. 2 и табл. 1 видно, например, что выращивание из состава №2 13,99:17,75:68,26 (Na_2O:Gd_2O_3:MoO_3, мол. %) даёт кристалл состава 14,27:17,54:68,22. В то же время последующий рост из шихты состава №7, практически идентичного составу этого кристалла (14,20:17,60:68,20) изменяется в противоположном направлении на заметное «расстояние» (13,80:17,63:68,57).

Таблица 1

Составы шихты и выращенных кристаллов [35].

№	Составы шихты, ф. е.	Составы кристаллов
1	$Na_{0,5}Gd_{0,5}MoO_4$	$Na_{0,424(4)}Gd_{0,508(2)}\square_{0,068(4)}Mo_{1,001(4)}O_{3,98(1)}$
2	$Na_{0,5}Gd_{0,5}MoO_4$	$Na_{0,453(8)}Gd_{0,514(3)}\square_{0,032(9)}Mo_{1,005(4)}O_{4,01(1)}$
3	$Na_{0,5}Gd_{0,5}MoO_4$	$Na_{0,461(6)}Gd_{0,509(5)}\square_{0,030(8)}Mo_{1,001(4)}O_{4,00(2)}$
4	$Na_{0,6}Gd_{0,467}MoO_4$	$Na_{0,455(2)}Gd_{0,501(4)}\square_{0,044(4)}Mo_{1,007(4)}O_{4,00(1)}$
5	$Na_{0,41}Gd_{0,52}\square_{0,07}MoO_{3,985}$	$Na_{0,418(7)}Gd_{0,515(4)}\square_{0,067(8)}Mo_{1,001(3)}O_{3,98(1)}$
6	$Na_{0,4}Gd_{0,533}\square_{0,067}MoO_4$	$Na_{0,411(2)}Gd_{0,520(1)}\square_{0,069(2)}Mo_{1,000(2)}O_{3,987(8)}$
7	$Na_{0,35}Gd_{0,55}\square_{0,1}MoO_4$	$Na_{0,410(4)}Gd_{0,518(4)}\square_{0,072(6)}Mo_{1,001(5)}O_{3,99(2)}$
8	$Na_{0,286}Gd_{0,571}\square_{0,143}MoO_4$	$Na_{0,377(3)}Gd_{0,547(2)}\square_{0,077(4)}Mo_{0,984(4)}O_{3,96(1)}$
9	$Na_{0,2}Gd_{0,6}\square_{0,2}MoO_4$	$Na_{0,319(3)}Gd_{0,559(2)}\square_{0,121(4)}Mo_{0,976(3)}O_{3,93(1)}$
10	$Na_{0,422}Gd_{0,52}\square_{0,058}MoO_{3,991}$	$Na_{0,40(1)}Gd_{0,518(5)}\square_{0,08(1)}Mo_{1,006(6)}O_{4,00(2)}$

Такое поведение, по мнению авторов [35] свидетельствует о пологом характере линии ликвидуса в системе Na_2O:Gd_2O_3:MoO_3. В связи с этим поддержание постоянного состава в процессе роста является непростой проблемой. Кристаллизуемый состав будет существенно зависеть от температурных условий на фронте кристаллизации. Даже

небольшие изменения этих условий могут заметно сдвигать кристаллизуемый состав. В связи с этим, обязательным требованием для воспроизводимого роста являются полностью идентичные ростовые условия, достижение чего представляет значительные трудности.

Диапазон, в котором находится конгруэнтно-плавящийся состав натрий-гадолиниевого молибдата весьма заметно отличается от стехиометрического.

Результаты проведённого в работе [35] измерения параметров элементарной ячейки в зависимости от состава твёрдых растворов $Na_{1/2}Gd_{1/2}MoO_4$ – $Gd_2(MoO_4)_3$ и сравнение их с другими экспериментальными данными, представлены на рис. 2. Из рисунка виден большой разброс экспериментально измеренных значений параметров элементарной ячейки, который превышает концентрационные изменения параметра *a* и особенно *c* в серии твёрдых растворов.

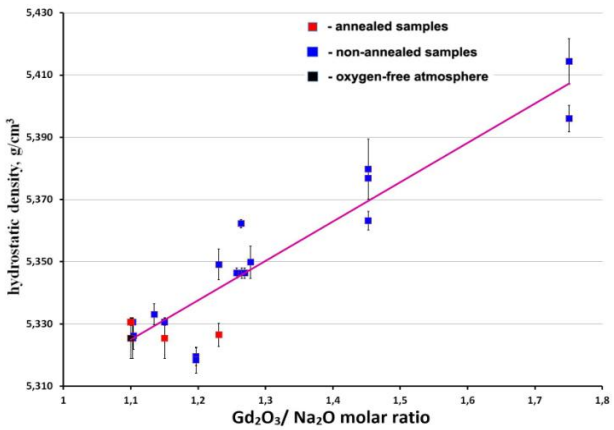


Рис. 3. Зависимость гидростатической плотности от состава твёрдых растворов $Na_{1/2}Gd_{1/2}MoO_4$ – $Gd_2(MoO_4)_3$ [35].

На рис. 3 представлены концентрационные зависимости гидростатической плотности твёрдых растворов $Na_{1/2}Gd_{1/2}MoO_4$ – $Gd_2(MoO_4)_3$ по данным работы [35]. Видно линейное возрастание плотности с увеличением относительного содержания гадолиния в составе твёрдых растворов.

1.2. Моделирование твёрдых растворов замещения.

1.2.1. Энергетические эффекты образования твёрдого раствора замещения.

Одним из самых важных параметров является энтальпия смешения, формула для расчёта энтальпии смешения бинарной системы:

$$\Delta H_{mix} = U(C) - U_1C_1 - U_2C_2,$$

где ΔH_{mix} – энтальпия смешения, $U(C)$ – энергия межатомных взаимодействий или энтальпия твёрдого раствора, U_1 и U_2 –энергии межатомных взаимодействий или энтальпии конечных членов ряда, C_1 и C_2 – их мольные доли.

Ещё одним из основных параметров является энтропия смешения, которая рассчитывается аналогично энтальпии смешения:

$$\Delta S_{mix} = S(C) - S_1C_1 - S_2C_2,$$

где $S(C)$ – энтропия твёрдого раствора, S_1 и S_2 – энтропии конечных членов ряда.

Полную энтропию кристалла можно представить в виде суммы конфигурационной энтропии (S_c) и теплового вклада, в котором основной составляющей является (S_{vib}) – вибрационная или колебательная энтропия. Конфигурационная энтропия связана с характером размещения атомов в узлах кристаллической структуры. Тепловой вклад обусловлен в основном тепловыми колебаниями атомов (S_{vib}) [37].

Конфигурационная энтропия рассчитывается по известному уравнению Больцмана:

$$S_c = k\ln(\omega),$$

где k – константа Больцмана, ω - число конфигураций атомов в кристалле, определяется всеми возможными перестановками атомов.

Для неупорядоченного твёрдого раствора, в котором атомы распределяются в позициях одного сорта выражение для конфигурационной энтропии может быть представлено следующим образом:

$$S_c = -k\mathrm{N}\Sigma_{\mathrm{i}}\, C_{\mathrm{i}} \ln C_{\mathrm{i}}\,,$$

где N – число Авогадро, i – число сортов атомов. Функции смешения для конфигурационной и колебательной энтропий определяют также, как и в общем случае для полной энтропии.

Теперь, получив значения энтропии и энтальпии смешения, можно определить свободную энергию Гиббса смешения твёрдого раствора:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}.$$

1.2.2. Локальная структура твёрдых растворов замещения.

Определение реальной локальной структуры твёрдых растворов замещения является достаточно сложной задачей для прямых методов исследования структуры, так рентгеноструктурный анализ даёт представление лишь о так называемой «средней» структуре твёрдого раствора, а наиболее точный результат способны дать лишь методы спектроскопии, например, метод EXAFS. Поэтому теоретический анализ локальной структуры представляется интересным по двум причинам: получение дополнительных и независимых сведений о свойствах смешения твёрдых растворов и их структуре; и как инструмент для расшифровки EXAFS спектров. В настоящее время можно выделить три основных типа теоретических подходов к моделированию твёрдых растворов: феноменологические теоретические модели; компьютерное моделирование методами ab initio; атомистическое компьютерное моделирование с использованием межатомных потенциалов. Каждый со своими достоинствами и недостатками, однако полуэмпирические методы атомных потенциалов часто являются наиболее эффективными при компьютерном моделировании твёрдых растворов замещения [37].

1.3. Компьютерное моделирование методом межатомных потенциалов.

Отправной точкой для большинства методов моделирования является вычисление энергии. Внутренняя энергия твёрдого тела является многоатомной, которая явно зависит от положений и импульсов всех электронов и ядер.

Тем не менее, это неразрешимая проблема для решения на любом уровне теории, и поэтому должны быть сделаны приблизительные условия для упрощения ситуации. Чтобы решить эту задачу, предполагается, что эффект электронов будет в основном зависеть от атома и что энергия может быть разложена на множество через взаимодействия между различными подмножествами общего числа атомов, N:

$$U = \sum_{i=1}^{N} U_i + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} U_{ij} + \frac{1}{6}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\sum_{k=1}^{N} U_{ijk} + \ldots.$$

где первый член представляет собой собственную энергию, второй парное взаимодействие и т. д. Это разложение является точным, если оно выполняется в достаточно высоком порядке. Пренебрегаются члены за пределами определённой точки и вводится степень параметризации остальных членов для компенсации. Обоснование этого вытекает из квантовой механики. Кроме того, интуитивно очевидно, что чем дальше друг от друга будут два атома, тем слабее будет их взаимодействие. Таким образом, введение дистанционных отсечек является естественным способом упрощения вычислительной задачи [38]. Форма явного взаимодействия между атомами обычно выбирается на основе физических представлений о природе сил между частицами.

При рассмотрении ионных структур кулоновское взаимодействие на сегодняшний день является доминирующим и может представлять, как правило, до 90% полной энергии. В [38] были рассмотрены несколько вариантов определения кулоновского взаимодействия в бесконечном трёхмерном твёрдом теле, в итоге был выбран метод определения зарядов в зависимости от геометрии. В некоторых случаях такая зависимость среды от заряда очень важна. Например, энергия связи воды во льду намного больше, чем в димере воды. Это связано с повышенной ионностью связи O-H в твёрдом состоянии и не может быть правильно объяснено простой двухкомпонентной моделью. Для реализации схемы переменных зарядов необходим простой гамильтониан, применимый для моделирования силовых полей. Следовательно, большинство подходов к зависимым от геометрии зарядам основаны на концепции выравнивания электроотрицательности. Здесь энергия атома расширяется относительно заряда q, где первая производная энергии по отношению к заряду является электроотрицательностью, c, а вторая - твёрдостью, μ [38]:

$$U_i = U_i^0 + \chi_i^0 q_i + \frac{1}{2}\mu_i^0 q_i^2 + \frac{1}{2} q_i V_i$$

Конечным членом в приведённом выше выражении является взаимодействие с кулоновским потенциалом, связанное с другими атомами внутри системы. Решение совокупности уравнений для всех атомов одновременно приводит к набору зарядов, которые уравновешивают химический потенциал системы.

После кулоновской энергии наиболее долговременными энергетическими вкладами обычно является дисперсионный член. Из квантовой теории мы знаем, что форма взаимодействия представляет собой ряд членов в возрастающих обратных степенях межатомного расстояния, где даже силы обычно являются наиболее значимыми. Первый член представляет собой мгновенную энергию дипольно-мгновенного дипольного взаимодействия, а последующие члены соответствуют взаимодействиям флуктуационных моментов высших порядков [38].

Теперь необходимо включить вклады в энергию, которые представляют взаимодействие между атомами, когда они связаны, или ионы, когда они находятся в непосредственной координационной оболочке.

Для ионного случая потенциал отталкивания обычно адекватен, причём наиболее распространёнными вариантами являются либо положительный член, который изменяется обратно пропорционально расстоянию, либо экспоненциальная форма. Они приводят к потенциалам Леннарда-Джонса и Букингема соответственно.

Для ковалентно-связанных атомов часто предпочтительнее вычитать кулоновское взаимодействие и описывать его либо гармоникой, либо с потенциалом Морзе. При этом результат - это потенциал, в котором параметры имеют физическое значение.

Это не весь список форм, используемых для описания короткодействующих взаимодействий, но большинство других форм тесно связаны с вышеуказанными функциональными формами [38].

Кулоновское взаимодействие, введённое ранее, является лишь первым членом разложения, включающего моменты зарядовой плотности атома, который включает монополь, диполь, квадруполь и т. д. В отличие от монопольного члена, как правило, дипольный момент атома фиксируется, поскольку как величина, так и направление легко изменяются в кристаллической среде в соответствии с поляризационной способностью. Существует два подхода к моделированию поляризуемости [38].

Первой и самой интуитивной моделью является использование точечной ионной дипольной поляризуемости. Преимущество такого подхода состоит в том, что его легко распространить на полярность более высокого порядка, такую как квадрупольная и т. д. Единственным недостатком этого подхода является то, что поляризуемость не зависит от окружающей среды, что означает, что она не затухает в экстремальных электрических

полях и может привести к катастрофической поляризации. Ещё одно осложнение состоит в том, что схема должна включать цикл самосогласования, если индуцированным мультиполям на одном атомном центре разрешено взаимодействовать с другими, хотя в некоторых подходах для простоты этим пренебрегают.

Второй подход заключается во включении дипольной поляризуемости через оболочечную модель, впервые введённую Диком и Оверхаузером [38]. Здесь используется простая механическая модель, в которой ион делится на ядро и внутренние электроны иона, и поэтому имеет всю связанную с ним массу и оболочку, которая имитирует валентные электроны. Ядро и оболочка кулоновски экранированы друг от друга, но связаны гармонической пружиной силы постоянной k_{cs}.

Короткодействующие силы влияют на оболочку, а кулоновский потенциал на оболочку и ядро. То есть, короткодействующие силы заглушают поляризуемость, эффективно увеличивая постоянную пружины, и, следовательно, поляризуемость теперь зависит от окружающей среды.

Первая задача, которая должна быть выполнена при моделировании, - это поиск минимальной энергии структуры. Ранее нами были обзорно освещены теоретические основы, которые могут не дать нам желаемой точности расчётов. Для определения минимальной энергии структуры могут использоваться физические интерпретации потенциалов взаимодействия трёх, четырёх, шести или даже больше частиц. При моделировании многочастичных взаимодействий могут быть использованы такие методы как: метод внедрённого атома, модифицированный метод внедрённого атома, в котором учитывается возможное отклонение атома от сферической симметрии, метод порядка связей и ReaxFF.

И вот, определив внутреннюю энергию системы, точнее, это, как правило, локальный минимум на поверхности потенциальной энергии, где ближайшие координаты лежат ближе всего. Попытка найти энергетический минимум - гораздо более сложная задача, и у неё нет гарантии успеха, за исключением упрощённых возможных случаев. Существует несколько подходов к поиску минимумов, включая моделируемый отжиг, посредством методов Монте-Карло или молекулярной динамики и генетических алгоритмов. Здесь мы сосредоточим внимание на локальном минимуме.

В любой заданной точке пространства конфигурации внутренняя энергия может быть расширена как ряд Тейлора где первые производные могут быть записаны как вектор градиента g, а вторая производная матрица, называется матрицей Гессиана, H. Это разложение обычно усекается либо в первом, либо в втором порядке, так как близко к минимальной энергии мы знаем, что система будет вести себя гармонично [38].

Если разложение усекается в первом порядке, то минимизация просто включает вычисление энергии и первых производных, где последние используются для определения направления движения, для определения величины длины шага используется линейный поиск. Однако это, как известно, является неэффективной стратегией, поскольку вся предыдущая информация, полученная об энергетической гиперповерхности, игнорируется. Поэтому гораздо эффективнее использовать так называемый алгоритм сопряжённых градиентов, где последующие шаги выполняются ортогонально предыдущим векторам поиска. Для квадратичной поверхности энергии это сходится к минимуму на нескольких шагах, равных числу переменных N.

Если мы разложим энергию на второй порядок и, таким образом, будем использовать процедуру Ньютона-Рафсона, то вектор перемещения Δx от текущей позиции до минимума будет определяться выражением [38]:

$$\Delta x = - H^{-1} g,$$

который является точным для поверхности структурной энергии (т. е. если мы знаем обратную матрицу Гессиана и вектор градиента в любой заданной точке, то мы можем перейти к минимуму за один шаг). Для реалистичной поверхности энергии и исходя из области, близкой к минимуму, указанное выше выражение становится все более приближенным. Более того, существует опасность того, что если поверхность энергии близка к какой-либо другой неподвижной точке, такой как переходное состояние, то простое применение этой формулы итеративно может привести к максимуму, а не к минимуму. Следовательно, выражение модифицируется как:

$$\Delta x = - a H^{-1} g,$$

где a - скалярная величина, которая определяется путём выполнения линейного поиска вдоль направления поиска, чтобы найти одномерный минимум, и процедура снова повторится, в соответствии с сопряжёнными градиентами [38].

Самым затратным шагом метода Ньютона-Рафсона, особенно после увеличения размера системы, является инверсия Гессиана. Бесполезно и нежелательно инвертировать эту матрицу на каждом этапе оптимизации. Этого можно избежать с помощью обновления формул, которые используют изменение градиента и переменных между циклами, чтобы модифицировать обратный Гессиан так, чтобы он приближался к точной матрице. Двумя наиболее широко используемыми схемами обновления являются средства, полученные Давидоном-Флетчером-Пауэллом (DFP) и Бройден-Флетчер-Голдфарб-Шанно (BFGS) [38].

Алгоритм BFGS обычно более эффективный и является оптимизатором по умолчанию. Однако при выполнении поиска в переходном состоянии алгоритм DFP предпочтительнее из-за различий в тенденциях обновлений в отношении нацеливания

положительного определённого характера для Гессиана. Практический подход, используемый в оптимизации BFGS, заключается в инициализации Гессиана путём выполнения точной инверсии вторых производных и последующего обновления для ряда циклов. Затем необходимо снова вычислить точный обратный Гессиан.

Существует одна вариация стратегии BFGS выше, в которой вместо того, чтобы вычислять точную вторую производную матрицу и инвертировать её, Гессиан инициализируется приблизительно, а затем обновляться так, чтобы стремится к истинному [38].

Выбор соответствующего алгоритма для минимизации зависит от размера системы и количества переменных. Для небольших систем методы Ньютона-Рафсона, которые используют вторые производные, будут гораздо более эффективными. По мере увеличения размера системы вычислительная сложность построения и инвертирования матрицы Гессиана будет в конечном итоге расти как N^3, в то время как требования к памяти также увеличиваются, как N (N + 1) /2. Следовательно, в итоге станет необходимо использовать сначала единичный подход Гессиана, а затем, в конечном счёте, метод сопряжённых градиентов, когда N продолжает увеличиваться. Этот баланс также может быть обусловлен использованием симметрии. Ещё одна проблема заключается в том, что для минимизации, когда исходная структура находится вне гармонической области, методы Ньютона-Рафсона могут быть не особенно выгодными.

Помимо самого алгоритма минимизации, нужно сказать о критериях конвергенции оптимизации. Как правило, некоторые или все последующие критерии могут быть проверены на конвергенцию:

1. градиентная норма (среднеквадратичный градиент на переменную)
2. максимальная составляющая градиента
3. норма оценённого вектора смещения
4. изменение функции (энергия, энтальпия или свободная энергия) между последовательными циклами
5. изменение переменных между последовательными циклами

Как правило, все эти величины хорошо сходятся (и часто чрезмерно, то есть намного выше химической точности) с оптимизацией Ньютона-Рафсона для силового поля. В идеале все потенциалы должны быть сужены так: первая и вторая производные плавно сходилась до нуля при радиусе отсечения [38].

Всё вышеприведённое обсуждение связано с поиском локального минимума, где первые производные равны нулю, а вторая производная – матрица, положительна. Однако имеется много примеров, когда необходимо найти другие стационарные точки на

поверхности потенциальной энергии и, в частности, переходные состояния, такие как диффузия ионов. Существует ряд алгоритмов, доступных для нахождения переходных состояний, из которых наиболее широко используемый класс в оптимизации твёрдого состояния, как правило, ограничивает минимизацию. Вероятно, самым успешным и широко используемым подходом является метод «Подтянутая резинка» (Nudged Elastic Band). В случае GULP реализованный метод представляет собой так называемую Rational Functional Optimization (RFO) [38].

В методе RFO обратная матрица Гессиана диагонализируется для получения собственных значений и собственных векторов. Из собственных значений можно проверить, имеет ли матрица требуемые характеристики для искомой неподвижной точки. В реализации GULP эта величина шага коррелирует с градиентной нормой, так что, поскольку расчёт приближается к сходимости и, следовательно, входит в гармоническую область, доля используемого вектора поиска приближается к 100%. Обновление Гессиана также может применяться при оптимизации к состоянию перехода. Однако, поскольку скорость конвергенции более критически зависит от точного обратного Гессиана, обычно требуются более частые точные вычисления. RFO также может использоваться для ускорения оптимизации до минимума после приближения гармонической области, поскольку она способна лучше обрабатывать мягкие режимы. В крайних случаях число циклов уменьшается на порядок с помощью RFO в конце оптимизации, а также подтверждает, что Гессиан имеет требуемую структуру. Этот метод не гарантирует достижения локального минимума, даже если Гессиан подтверждён как имеющий все положительные собственные значения. Это связано с тем, что Гессиан охватывает только пространство разрешённых переменных оптимизации и могут быть направления отрицательной кривизны относительно ограниченных степеней свободы. Следовательно, *Г*-точечный расчёт фононов всегда следует использовать в качестве окончательной проверки [38].

Часто при выполнении минимизации желательно применять внешние силы к системе. Наиболее распространённым примером является применение изотропного внешнего давления, например, используемое при определении уравнения состояния для структуры. Эту ситуацию можно легко решить, создав объективную функцию для минимизации энтальпии вместо внутренней энергии:

$$H = U + pV,$$

Более сложным является случай, когда внешняя сила должна применяться к отдельным атомам. Это возникает, когда программа связана с отдельным квантово-механическим расчётом как часть метода QM/MM (quantum mechanics/molecular mechanics

coupled calculation). Здесь силы на атомах силового поля возникают из квантово-механической области, которая явно не рассматривается в настоящем расчёте. Одним из решений этого было бы свести к минимуму градиентную норму, но для этого требуется либо на один порядок выше энергетических производных, либо сопряжённые градиенты используются для минимизации, что является менее эффективным.

Подход, применяемый в GULP для обработки внешних сил, заключается в том, чтобы определить новый дополнительный параметр во внутренней энергии, который является работой внешней силы:

$$U^{external} = -\int_{initial}^{final} F^{external}.\alpha$$

где a представляет вектор атомных координат, а $F^{external}$ - вектор внешних сил. При этой поправке на внутреннюю энергию, минимум совпадает с балансом силы, и поэтому применим полный диапазон стандартных минимизаторов. Однако конечная энергия является произвольной величиной, если не принимать её в отношении стандартного эталонного набора атомных позиций [38].

Атомы должны постоянно находиться в движении как следствие принципа неопределённости Гейзенберга, и это достигается с помощью колебаний. При низких температурах колебания соответствуют простому гармоническому движению относительно положения минимальной энергии, в то время как при повышении температуры они становятся все более ангармоническими. Для молекулы будет $3N - 6$ колебательных мод (или $3N - 5$ для линейной системы). В случае бесконечно совершенного трёхмерного твёрдого тела будет существовать соответствующее бесконечное число фононов. Эти фононы описываются путём расчёта их значений в точках взаимного пространства, обычно в пределах первой зоны Бриллюэна. Следовательно, мы получим $3N$ фононов на k-точку. Три нижние моды представляют так называемую акустическую ветвь, которая стремится к нулевым значениям в центре зоны Бриллюэна (k = 0; 0; 0), известной как точка *Г*. В этот момент акустические моды соответствуют чистому сдвигу кристаллической решётки и, таким образом, являются модами нулевой частоты. График частот колебаний в зависимости от k даёт кривые дисперсии фононов *Г*.

Чтобы вычислить колебания или фононы системы, отправной точкой является матрица постоянной силы, задаваемая вторыми производными по атомам в декартовом пространстве. В случае твёрдого тела члены должны быть умножены на соответствующий фазовый фактор $\exp(ik.r)$. Таким образом, матрица постоянной силы F между двумя атомами i и j определяется как:

$$F_{i\alpha j\beta}(k) = \sum_R \left(\frac{\partial^2 U}{\partial\alpha\partial\beta}\right) \exp\left(ik\left(r_{ij}+R\right)\right)$$

Суммирование по R представляет сумму по векторам решётки в радиусе отсечки. Эта матрица силовых констант затем преобразуется в динамическую матрицу D путём умножения на массы обратного квадратного корня ионов:

$$D_{i\alpha j\beta}(k) = \frac{1}{\left(m_i m_j\right)^{\frac{1}{2}}} F_{i\alpha j\beta}(k)$$

Происхождение трёх акустических фононов в точке Γ для твёрдого тела или в регулярном колебательном спектре для молекулы вытекает из правил сумм, которые управляют производными энергии. Во-первых, сумма всех первых производных или альтернативных сил должна быть равна нулю в отсутствие внешней силы:

$$\sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial U}{\partial \alpha_i}\right) = 0$$

Во-вторых, дополнительно дифференцируя вышеприведённое выражение, можно показать, что диагональные элементы матрицы постоянных сил равны отрицательной сумме недиагональных элементов:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial \alpha_i \partial \beta_i}\right) = -\sum\nolimits_{j=1}^{N} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \alpha_i \partial \beta_j}\right)$$

где суммирование теперь исключает случай, когда $i = j$. Следует отметить, что если фононный расчёт выполняется для поверхности с использованием стратегии двух областей, то в центре зоны больше не будет трёх мод с нулевой частотой. Это связано с тем, что влияние области 2 действует как внешняя сила, которая нарушает трансляционную инвариантность.

При формировании динамической матрицы из матрицы силовых постоянных возникает ряд проблем, связанных с конкретными полями сил и типами систем. Наиболее распространённая проблема связана с использованием модели оболочки, в которой оболочки имеют нулевую массу.

Поскольку число колебательных мод строго задано в три раза числом атомов, что в данном случае также соответствует числу ядер, то координаты оболочки не могут появляться непосредственно в динамической матрице. Вместо этого вклады оболочки учитываются в силовых константах сердечников в соответствии с выражением:

$$F_{cc}^{total} = F_{cc} - F_{cs} F_{ss}^{-1} F_{sc}$$

где F_{cc}, F_{ss} и F_{sc} - матрицы постоянных сил ядра-ядра, оболочки-оболочки и оболочки-ядра соответственно, а F_{cs} - просто транспонирование F_{sc}. В случае модели

дышащей оболочки индекс оболочки расширяется, чтобы пробегать радиус оболочки, а также её декартовы координаты.

В точке *Г* есть дополнительное усложнение в расчёте фононов. В материалах, где атомы обладают зарядом, вырождение поперечной оптической (TO) и продольной (LO) оптической мод нарушается из-за электрического поля, которое генерируется при вибрации. Этот эффект не учитывается при обычной аналитической оценке динамической матрицы. Кроме того, точное расщепление, которое происходит, также зависит от направления приближения к точке *Г* в обратном пространстве, k^{Γ} (т.е. моды LO и TO, вероятно, будут прерывистыми в этой точке на графиках дисперсии фононов). Если эффективные борновские заряды известны, то этот неаналитический член можно исправить, добавив поправку к динамической матрице:

$$D^{na}_{i\alpha j\beta} = \frac{4\pi}{V\left(m_i m_j\right)^{\frac{1}{2}}} \frac{\left(k^{\Gamma}.q_i^{born}\right)_{\alpha}\left(k^{\Gamma}.q_j^{born}\right)_{\beta}}{\left(k^{\Gamma}\varepsilon^{\infty}k^{\Gamma}\right)_{\alpha\beta}}$$

где термины имеют значения, определённые ранее. Как и следовало ожидать, влияние зарядов на расщепление опосредованно обратно пропорционально тензору высокочастотной диэлектрической проницаемости.

В связи с вычислением точечных фононов *Г* возникают два сценария. Если требуется значение для конкретного направления сближения, например, в случае фононной дисперсионной кривой, то значение k^{Γ} может быть указано явно. Направление сближения автоматически устанавливается равным направлению кривой дисперсии фононов, когда точка *Г* является частью единицы в GULP. Альтернативно, если намерение состоит в том, чтобы рассчитать инфракрасный спектр как поликристаллическое среднее, то фононы в этой точке должны быть сферическим средним по всем возможным ориентациям. Чтобы учесть эту последнюю возможность, в GULP существует возможность выполнять численное интегрирование путём выборки фононных мод как функции θ и ϕ в сферических полярных координатах и последующего усреднения результирующих частот [38].

Глава 2. Практическая часть.

2.1. Методика моделирования.

Моделирование проведено методом межатомных потенциалов с помощью программы GULP 4.0.1 (General Utility Lattice Program), в основе которой лежит процедура минимизации энергии межатомного взаимодействия. Расчёты были проведены в ионно-ковалентном приближении.

Парный потенциал U_{ij} взаимодействия ионов i и j с зарядами q_i и q_j определяли следующим образом:

$$U_{ij}(R_{ij}) = q_i q_j e^2 / R_{ij} + A_{ij} exp(-R_{ij} / \rho_{ij}) - C_{ij} / R_{ij}^6,$$

где R_{ij} – межатомное расстояние, A_{ij}, ρ_{ij}, C_{ij} – эмпирические параметры короткодействующих потенциалов, область действия которых в настоящей работе составляла 15 Å для связи кислород–кислород и 10 Å в остальных случаях. Поляризуемость иона кислорода учитывали с помощью оболочечной модели [39]. Остов иона кислорода (O_c) и его оболочка (O_s), смещённая на расстояние l_i, связаны гармонической упругой константой χ_i:

$$U_i^s = 1/2\chi_i l_i^2.$$

За стартовую модель была принята структура шеелита, которая служила репером, (пр. гр. $I4_1/a$), с параметрами решётки и координатами атомов, соответствующими $CaMoO_4$ [1]. Для вакансий в кальциевых позициях было использовано значение заселённости 0.00000001. Моделирование конечного члена твёрдых растворов $NaGd(MoO_4)_2$–$Gd_2(MoO_4)_3$ молибдата гадолиния (GMO) было проведено в гипотетической структуре шеелита. Используемые в работе параметры потенциалов взаимодействия представлены в таблице 2. Значения параметров межатомных потенциалов и зарядов атомов заимствованы из работ [2] и [40].

Таблица 2

Параметры межатомных потенциалов, используемых в работе; O_C - ядро, а O_S - валентная оболочка кислорода [2, 40].

Взаимодействие	Значение потенциалов			Атомы	Заряд, e
	A, eV	ρ',A	c, eV		
Na-O_S	41894.857	0.193493	0.0	Na	0.85
Gd-O_S	3558.66	0.2861	0.0	Ca	1.7
Mo-O_S	945.947	0.366617	0.0	Gd	2.55
Ca-O_S	4181.7977	0.264109	0.0	Mo	5.1
O_S-O_S	598.8379	0.314838	26.8965	O_C	0.746527
O_S-O_C	χ =56.5628 eV/a			O_S	-2.446527

Для моделирования случайного статистического распределения катионов по сверхъячейке в позиции кальция была использована программа BINAR на основе структуры повеллита.

Полученные в результате расчётов значения координат атомов в сверъячейках были использованы для анализа локальной структуры кристаллов, построения гистограмм частотного распределения межатомных расстояний, выявления их наиболее вероятных значений и оценки средних величин. Для этой цели использовалась программа GISTOGRAMMA. Гистограммы частотного распределения межатомных расстояний строились с шириной интервала разбиения, равного 0.02 Å.

Проведение необходимых расчётов, учитывая разные системы, составы и температуры требует подготовки нескольких сотен входных файлов. Обычно подобные файлы создаются вручную. Поэтому мною была написана программа для ускорения процесса оформления (см. Приложение 1). Принцип работы программы крайне прост, она получает на вход файл, созданный программой BINAR, и в новом текстовом файле переписывает его с добавлением необходимого оформления. Не меньшее количество времени требует и перенос необходимых данных после завершения моделирования, мной также была написана программа для более быстрого переноса необходимой информации (см. Приложение 2). Эта программа считывает данные из выходного файла GULP и записывает их в excel-таблицу.

Для реализации поставленных задач был использован язык программирования Python 3.6, для разработки на языке Python 3.6 применялся интерпретатор от JetBrains – PyCharm Community Edition.

2.2. Моделирование стехиометрических молибдатов $CaMoO_4$, $NaGd(MoO_4)_2$ и их твёрдых растворов.

Моделирование стехиометрических молибдатов проводили в изотропном и анизотропном приближениях в сверхъячейках размером: 7×2×2 для температур 300 К, 600 К и 900 К и 6×3×2 для температур 300 К и 600 К.

Твёрдый раствор $CaMoO_4$ – $Na_{1/2}Gd_{1/2}MoO_4$ может быть представлен общей формулой $Ca_{1-x}Na_{x/2}Gd_{x/2}MoO_4$.

2.2.1. Сравнение результатов моделирования $NaGd(MoO_4)_2$ в изотропном и анизотропном приближениях.

При моделировании в анизотропном приближении, на смещения атомов для достижения минимума энергии межатомных взаимодействий не накладываются никакие ограничения, при моделировании в изотропном приближении параметры элементарной ячейки меняются одинаково во всех направлениях. При расчёте в анизотропном приближении возникает и растёт по мере увеличения доли NGM в твёрдом растворе различие между параметрами *a* и *b* и отклонение углов элементарной ячейки от 90 градусов, достигая максимальных значений для NGM.

В таблице 3 приведены результаты моделирования NGM, конечного члена настоящей серии твёрдых растворов, полученные в анизотропном и в изотропном приближениях в сравнении с литературными данными. В частности, показаны результаты расчёта параметров элементарной ячейки (a, b, c), её углов (α, β, γ) и объёма (V), а также плотности кристаллов (ρ). Кроме того, в таблице представлены результаты расчёта модуля объёмной упругости K, энергии межатомных взаимодействий в структуре E_{str}, теплоёмкости при постоянном объёме C_V для 300 К и колебательной энтропии S_{vib} при комнатной температуре.

Видно, что при моделировании в анизотропном приближении расчётная структура NGM отличается от структуры шеелита. В противоположность этому, при расчёте в изотропном приближении NGM имеет шеелитовую структуру. Заметим, что различия в свойствах при расчёте в анизотропном и изотропном приближениях незначительны и оба подхода демонстрируют неплохое соответствие экспериментальным данным. В дальнейшем, учитывая, что, согласно литературным данным, NGM имеет структуру шеелита, мы перешли к расчётам в изотропном приближении. При расчётах в этом приближении отклонения расчётных параметров элементарной ячейки от экспериментальных значений составили доли процента. Максимальные отклонения объёма элементарной ячейки и плотности кристаллов не превышают 1.4%.

Таблица 3

Сравнение данных, полученных при моделировании натрий-гадолиниевого молибдата стехиометрического состава в анизотропном ($P_а$) и изотропном ($P_и$) приближениях, с экспериментальными данными (Э)

Свойство	$Na_{1/2}Gd_{1/2}MoO_4$				
	NGM				
	$P_а$	$P_и$	Э [41]	Э [19]	Э [36]
a, Å	5,226	5.243	5.244	5.2209–5.2334	5.227
b, Å	5,233	–			
c, Å	11,569	11.472	11.487	11.4119–11.4328	11.429
α	90.016	90	90		
β	89.888	90	90		
γ	89.834	90	90		
V, Å^3	316,38	315.38	315.89	311.06–313.13	312.26
ρ, г/см^3	5.25	5.27	5.258	5.339–5.303	5.32
K, ГПа	57,45	59.55	–		
E_{str}, эВ	-196,66	–196.63	–		
C_v (300 К), Дж/(моль·К)	113,65	113.68	–		
S_{vib} (300 К), Дж/(моль·К)	126,11	126.19	–		

2.2.2. Свойства твёрдых растворов $Ca_{1-x}Na_{x/2}Gd_{x/2}MoO_4$.

Зависимости изменений параметров (Å) и объёма (Å^3) элементарной ячейки, плотности и модуля объёмной упругости представлены на рис. 4. Параметры и объём элементарной ячейки линейно возрастают с увеличением содержания натрия и гадолиния в ряду твёрдых растворов. Возрастание параметров элементарной ячейки на представленном графике (рис. 4a) заметно слабо, но оно явно прослеживается в графике изменения объёма (рис. 4b), и о нём явно свидетельствуют уравнения аппроксимирующих прямых:

$$a = b = 0.015x + 5.2158;\ R^2 = 0.93,$$

$$c = 0.097x + 11.469;\ R^2 = 0.99.$$

Увеличение параметров и, соответственно, объёма элементарной ячейки может быть связано с «разрыхлением» структуры из-за вхождения катионов Na и Gd, которое, что будет подробно рассмотрено в подразделе 2.2.4, вызывает увеличение средних длин связи катион-

кислород. Хотя и сумма ионных радиусов натрия и гадолиния чуть меньше, чем сумма радиусов двух замещаемых катионов кальция (r_{Gd}^{3+} = 1.053 Å, r_{Na}^{+} = 1.18 Å, r_{Ca}^{2+} = 1.12 Å, КЧ = 8), но ионы натрия вносят избыточный отрицательный заряд, а ионы гадолиния избыточный положительный заряд по сравнению с ненарушенной структурой $CaMoO_4$.

На рис. 4c представлена зависимость изменения плотности ρ (г/см^3) кристаллов от состава твёрдого раствора. Значение плотности также линейно возрастает с увеличением доли Na и Gd, уравнение аппроксимирующей прямой имеет следующий вид:

$$\rho = 0.99x + 4.26,\ R^2 = 0.99.$$

Увеличение плотности вместе с увеличением объёма элементарной ячейки может показаться противоречивым, однако, по-видимому, определяющую роль в этом процессе играет увеличение концентрации тяжёлых атомов гадолиния.

Модуль объёмной упругости K (ГПа) уменьшается (рис. 4d), зависимость также имеет линейный характер:

$$K = -20.309x + 79.466,\ R^2 = 0.98.$$

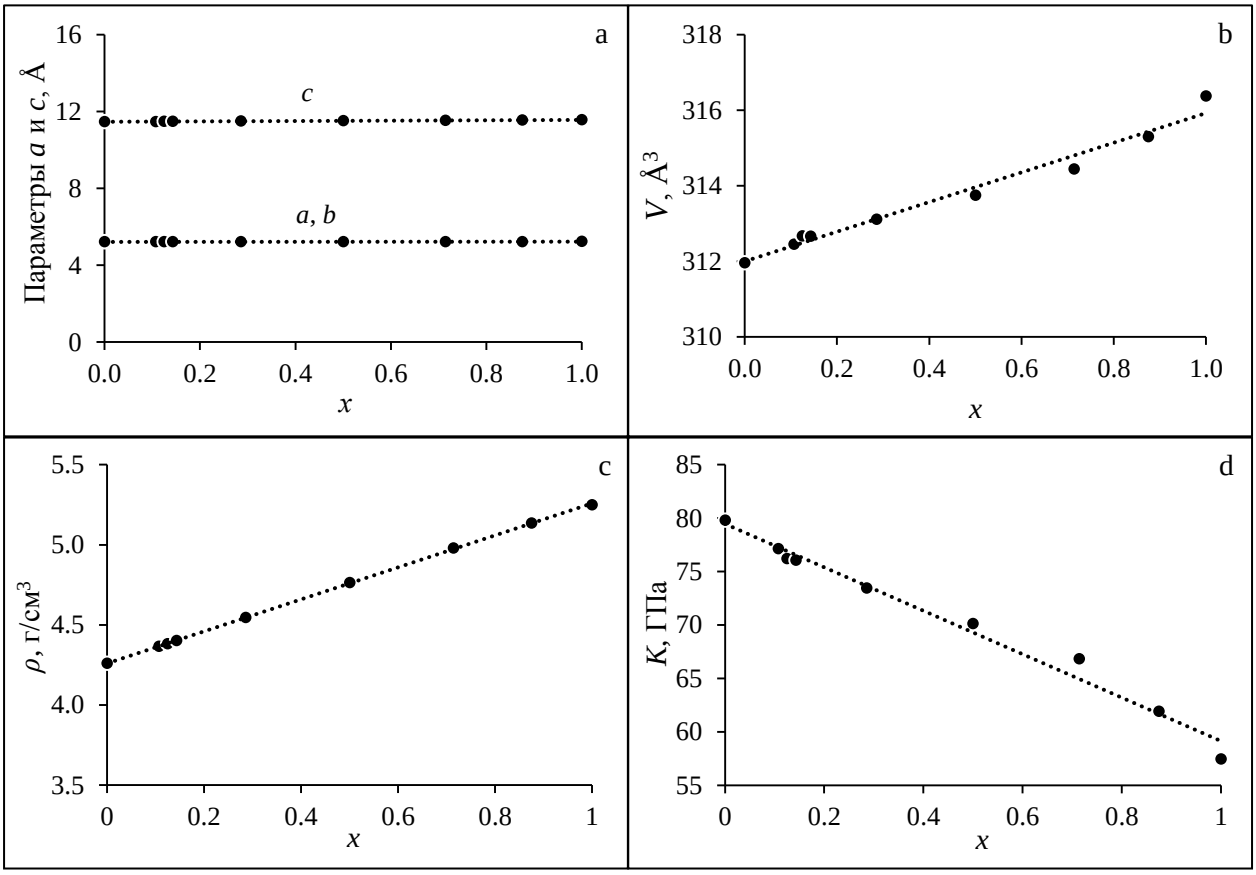


Рис. 4. Зависимости изменений от состава твёрдого раствора параметров (a) и объёма (b) элементарной ячейки, плотности (c) и модуля объёмной упругости (d) для твёрдых растворов $Ca_{1-x}Na_{x/2}Gd_{x/2}MoO_4$.

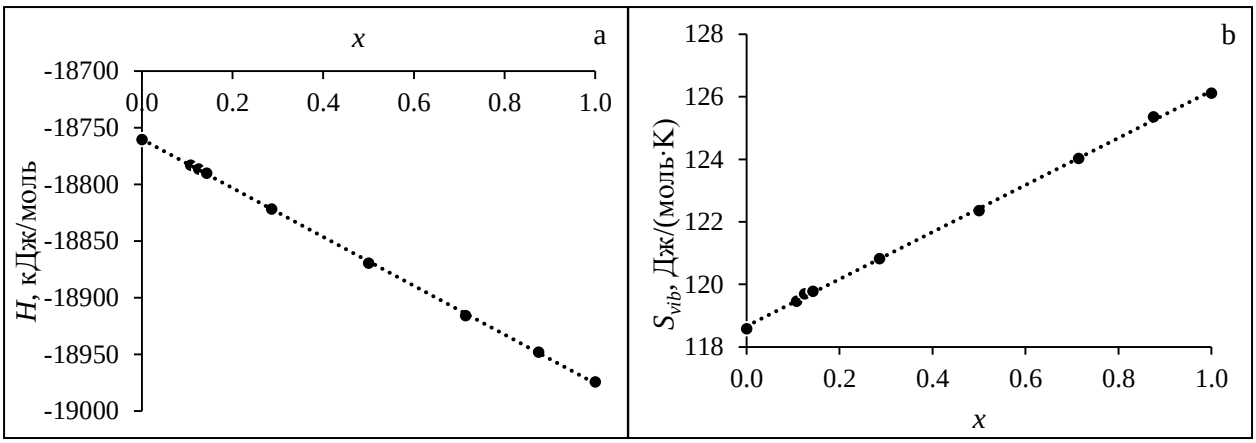


Рис. 5. Зависимости изменений от состава твёрдого раствора энтальпии (a) и колебательной энтропии (b) для твёрдых растворов $Ca_{1-x}Na_{x/2}Gd_{x/2}MoO_4$.

На рис. 5 представлены зависимости изменений энтальпии и колебательной энтропии и рис. 6c теплоёмкости при постоянном объёме от состава твёрдого раствора.

Энтальпия H (кДж/моль) линейно уменьшается рис. 5a:

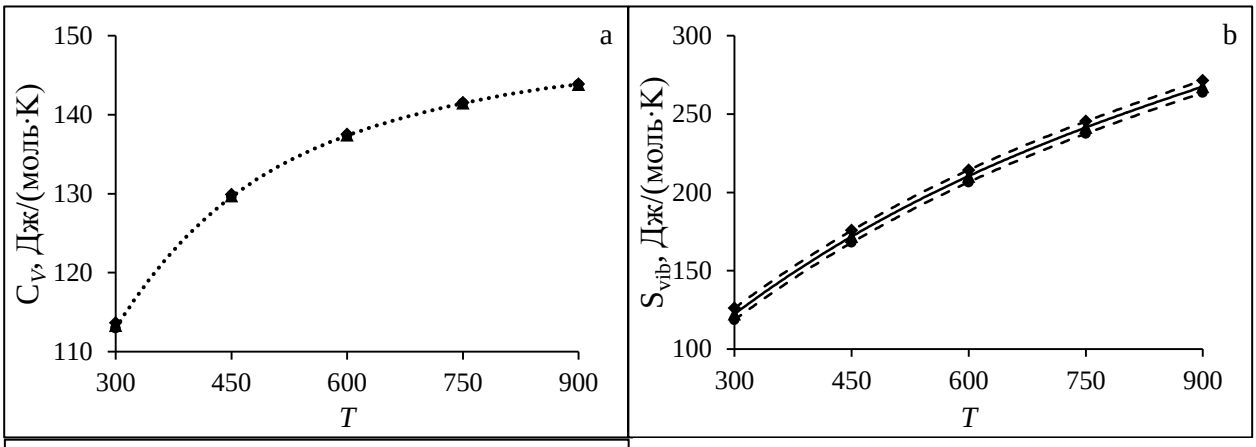
$$H = -215.37x - 18760;\ R^2 = 0.99.$$

Колебательная энтропия S_{vib} (Дж/(моль·К)) линейно возрастает рис. 5b:

$$S_{vib} = 7.524x + 118.66;\ R^2 = 0.99.$$

Теплоёмкости при постоянном объёме C_V (Дж/(моль·К)) линейно возрастает рис. 6c:

$$C_V = 0.689x + 112.97;\ R^2 = 0.99.$$



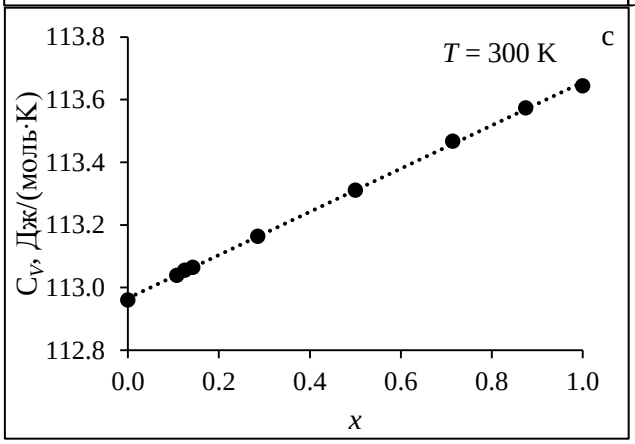


Рис. 6. Температурные зависимости теплоёмкости при постоянном объёме (a) и колебательной энтропии (b) ● – $x = 0$; ▲ – $x = 0,5$; ♦ – $x = 1$. Зависимость изменения теплоёмкости от состава твёрдого раствора (c) для твёрдых растворов $Ca_{1-x}Na_{x/2}Gd_{x/2}MoO_4$.

На рис. 6 представлены температурные зависимости теплоёмкости при постоянном объёме (a) и колебательной энтропии (b). Сплошной кривой (рис. 6b) показана зависимость для эквимолярного состава $Ca_{0.5}Na_{0.25}Gd_{0.25}MoO_4$. Для теплоёмкости отличия, связанные с изменением состава твёрдого раствора, представленные на рис. 6c, в масштабе рис. 6a практически неразличимы. Поэтому в этом масштабе зависимости теплоёмкости во всём диапазоне составов совпадают с зависимостью для эквимолярного твёрдого раствора. Изменение состава твёрдого раствора приводит к некоторому смещению температурной зависимости колебательной энтропии. Диапазон изменения зависимостей от состава твёрдого раствора отмечен пунктирными линиями на рис. 6c.

Таким образом, моделирование стехиометрических твёрдых растворов $CaMoO_4$ – $Na_{1/2}Gd_{1/2}MoO_4$ показало, что параметры элементарной ячейки и её объем, плотность, колебательная энтропия и теплоёмкость возрастают с увеличением концентрации натрия и гадолиния, замещающих кальций. Модуль объёмной упругости и энтальпия – убывают. Все эти зависимости близки к линейным.

2.2.3. Расчёт энергии смешения Гиббса для системы $CaMoO_4$ – $Na_{1/2}Gd_{1/2}MoO_4$.

Конфигурационная энтропия твёрдого раствора $Ca_{1-x}Na_{x/2}\,Gd_{x/2}\,MoO_4$ определяется возможной перестановкой трёх сортов атомов (Ca, Na и Gd) по катионной подрешётке (позиции Ca в $CaMoO_4$) и может быть представлена следующим образом:

$$Sc = -k\mathrm{N}((1-x)\ln(1-x)+(x/2)\ln(x/2)+(x/2)\ln(x/2))_{-}$$

Конфигурационная энтропия смешения будет рассчитываться стандартной формулой для расчёта функций смешения:

$$\Delta S_c = S_c(x) - S_{c\mathrm{NGM}} \cdot x - S_{c\mathrm{CMO}} \cdot (1 - x).$$

или, учитывая, что один из конечных членов, а именно $CaMoO_4$, характеризуется частицами одного сорта и не даёт вклада в конфигурационную энтропию, а второй конечный член, NGM допускает перестановки двух сортов атомов (Na и Gd), для конфигурационной энтропии смешения получим следующее выражение:

$$\Delta Sc = -k\mathrm{N}((1-x)\ln(1-x)+x\ln(x/2)-x\ln(1/2)).$$

Значения колебательной энтропии смешения и энтальпии смешения также определяются стандартным образом:

$$\Delta H_{mix} = H(x) - H_{\mathrm{NGM}} \cdot x - H_{\mathrm{CMO}} \cdot (1 - x),$$

$$\Delta S_{vib} = S_{vib}(x) - S_{vib\mathrm{NGM}} \cdot x - S_{vib\mathrm{CMO}} \cdot (1 - x).$$

А значение полной энтропии является суммой колебательной и конфигурационной энтропий:

$$\Delta S_{mix} = \Delta S_c + \Delta S_{vib}.$$

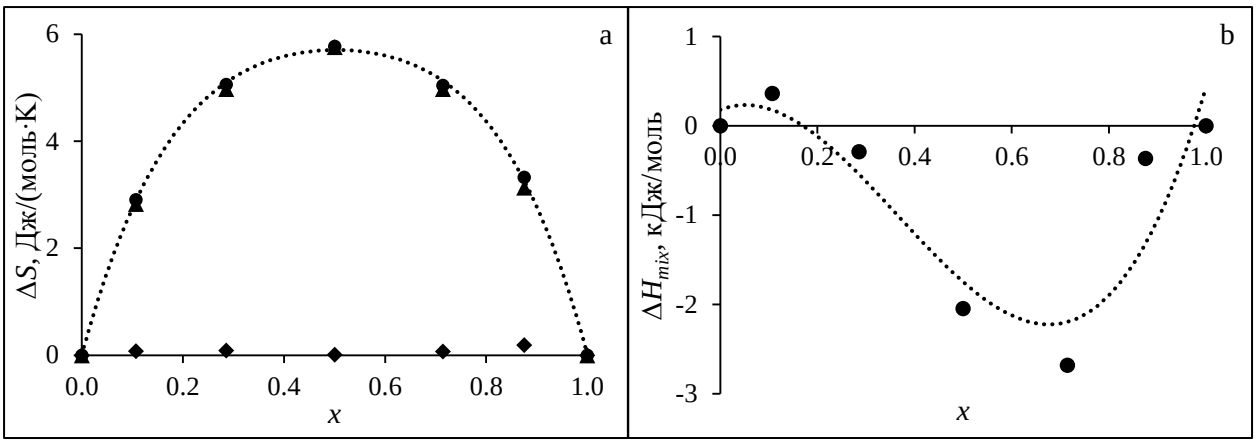


Рис. 7. Зависимости изменений от состава твёрдого раствора: a – полной энтропии смешения и её составляющий для T = 300 К, ● – полная энтропия смешения (ΔS_{mix}), ▲ – конфигурационная энтропия смешения (ΔS_c), ♦ - колебательная энтропия смешения (ΔS_{vib}); b – энтальпии смешения (ΔH_{mix}) для сверхъячейки 7×2×2.

Нами было проведено моделирование в сверхъячейке 7×2×2 для температур 300 К, 600 К и 900 К для составов (x), представленных в таблице 4.

Таблица 4

Значения конфигурационной, колебательной и полной энтропии смешения и энтальпии смешения в зависимости состава твёрдого раствора (x).

x	0.000	0.107	0.286	0.500	0.714	0.875	1.000
ΔS_c	0.000	2.831	4.974	5.763	4.974	3.133	0.000
ΔS_{vib}	0.000	0.077	0.087	0.012	0.071	0.191	0.000
ΔS_{mix}	0.000	2.908	5.061	5.775	5.045	3.324	0.000
ΔH_{mix}	0.000	0.360	-0.291	-2.047	-2.683	-0.367	0.000

Значения конфигурационной, колебательной и полной энтропий смешения от состава твёрдого раствора представлены в таблице 4. Также по полученным значениями был построен график зависимости от состава твёрдого раствора для полной энтропии смешения и её составляющих и энтальпии смешения (рис. 7).

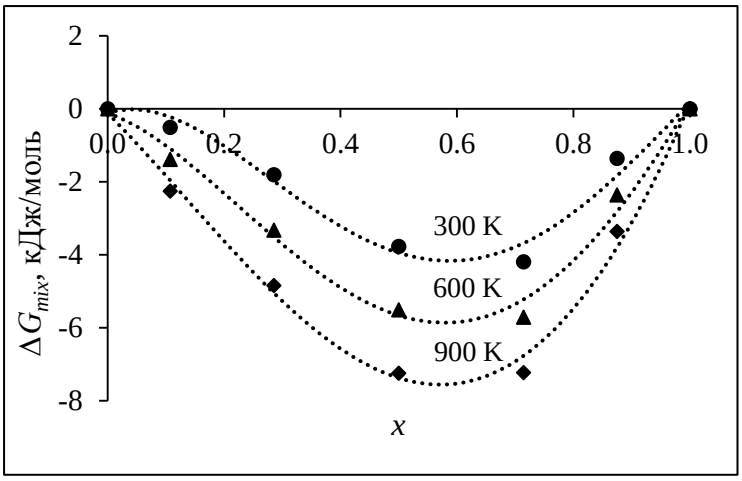


Рис. 8. Зависимости изменений от состава твёрдого раствора энергии смешения Гиббса (ΔG_{mix}) для температур 300 К – ●, 600 К – ▲, 900 К – ♦. Линии из точек – аппроксимирующие кривые.

Следует отметить, что вклад колебательной энтропии, по сравнению с конфигурационной, очень мал (рис. 7a). По полученным данным был построен график зависимости энергии смешения Гиббса от состава твёрдого раствора для трёх температур (рис. 8). Полученная зависимость указывают на полную смесимость в ряду твёрдых растворов CMO-NGM. Полученные результаты по зависимостям энергии смешения Гиббса были уточнены, увеличением количества точек при моделировании в сверхъячейке 7×2×2 (рис. 9a). Поскольку функции смешения очень чувствительны к размеру сверхъячейки, полученные данные были проверены также для сверхъячейки большего размера 6×3×2. На рис. 9b представлена зависимость изменения энергии смешения Гиббса (ΔG_{mix}) для температур 300 К и 600 К в сверхъячейке 6×3×2. Сравнение этих данных свидетельствует о воспроизводимости результатов и наличии непрерывного ряда твёрдых растворов $CaMoO_4$ – $Na_{1/2}Gd_{1/2}MoO_4$.

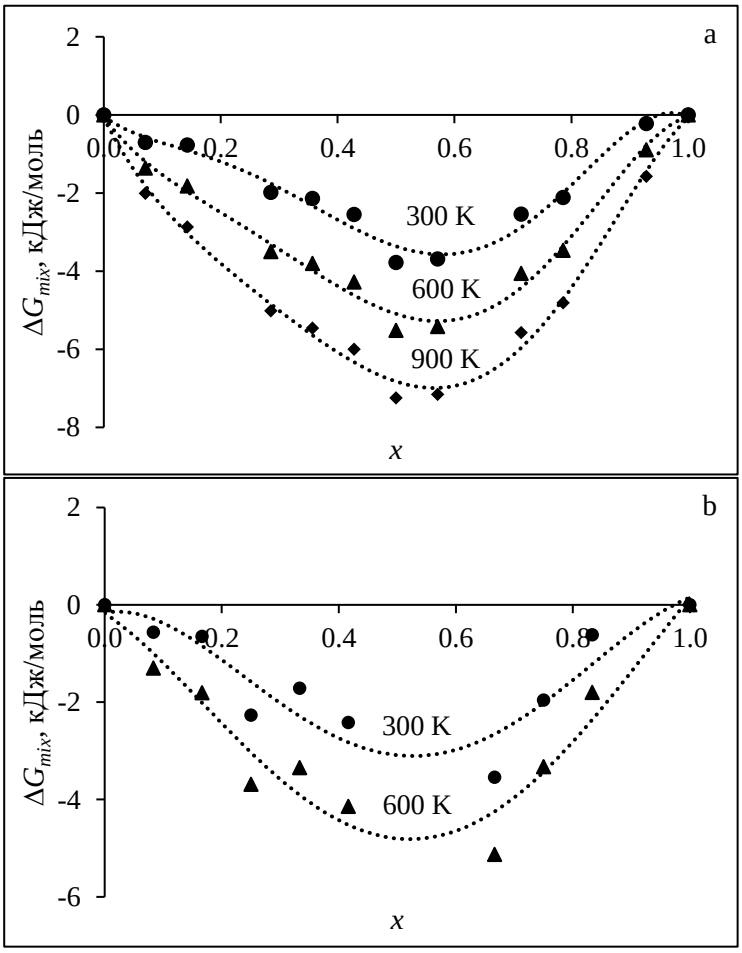


Рис. 9. Зависимость изменения от состава твёрдого раствора энергии смешения Гиббса (ΔG_{mix}): a – для сверхъячейки 7×2×2 для температур 300 К – ●, 600 К – ▲, 900 К – ♦; b – для сверхъячейки 6×3×2 для температур 300 К – ●, 600 К – ▲.

2.2.4. Анализ локальной структуры твёрдых растворов $Ca_{1-x}Na_{x/2}Gd_{x/2}MoO_4$.

Полученные в результате расчётов значения координат атомов были использованы для анализа локальной структуры кристаллов. На рис. 10 показано ближайшее окружение иона кальция в $CaMoO_4$ (рис. 10a) и примеры ближайшего окружения в твёрдом растворе $CaMoO_4$ – $Na_{1/2}Gd_{1/2}MoO_4$ эквимолярного состава для случайно выбранных позиций ионов кальция (рис. 10b), натрия (рис. 10c) и гадолиния (рис. 10d). Сравнение позволяет увидеть, как изменяется локальное окружение этих ионов при переходе от $CaMoO_4$ к твёрдому раствору CMO-NGM. Все атомы вокруг центрального катиона претерпевают смещения из равновесных положений, характерных для $CaMoO_4$. Дисперсии межатомных расстояний (разница между самым длинным и самым коротким расстоянием) существенно возрастают, при этом симметрия катионной позиции понижается до C_1. По результатам моделирования понижение симметрии «кальциевой» позиции оказывается больше, чем по данным работы [20].

Для твёрдых растворов $Ca_{1-x}Na_{x/2}Gd_{x/2}MoO_4$ в сверхъячейке 7×2×2 при x = 0, x = 0.125, x = 0.286, x = 0.5 x = 0.714, x = 0.875 и x = 1 были построены гистограммы частотного распределения межатомных расстояний (R) в полиэдрах MeO_8 для связей Ca–O, Na–O и Gd–O, выявлены их наиболее вероятные и средние значения и оценена дисперсия этих величин (ΔR).

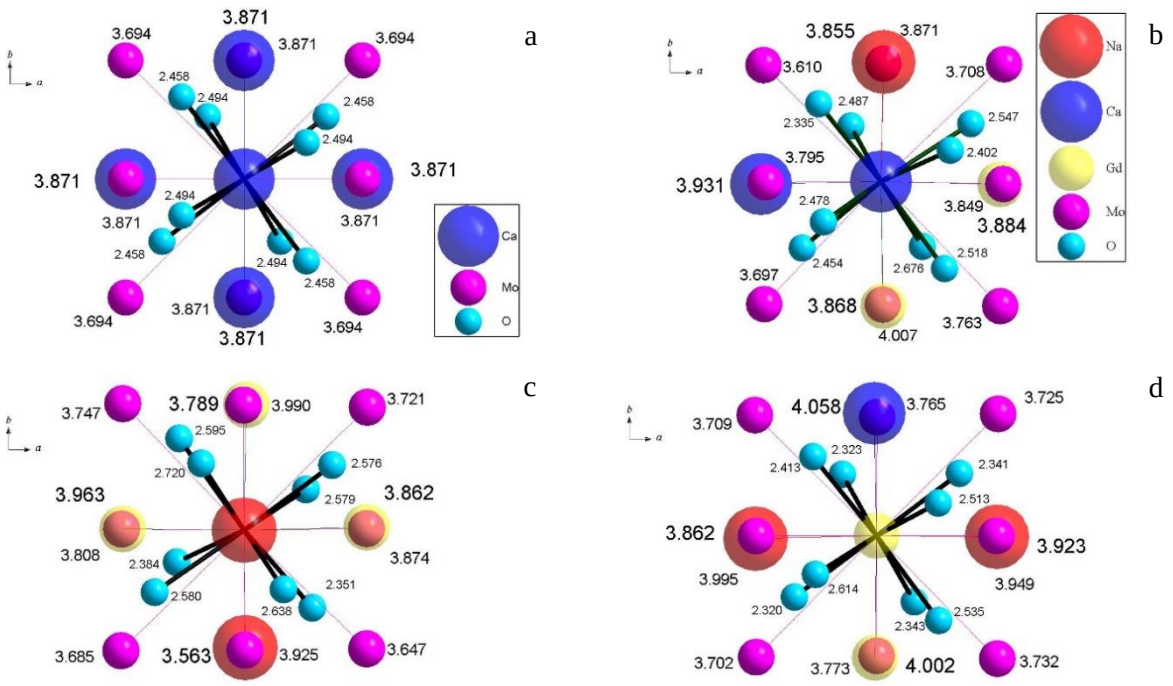


Рис. 10. Локальное окружение иона кальция в $CaMoO_4$ (a), а также ионов кальция (b), натрия (c) и гадолиния (d) в твёрдом растворе $Ca_{0.5}Na_{0.25}Gd_{0.25}MoO_4$.

На рис. 11 показан пример гистограммы для эквимолярного (x = 0.5) состава (N – число связей с данным межатомным расстоянием). В этом случае для Ca–O средняя длина связи составляет 2.48 Å, а дисперсия длин связи 0.58 Å, для Na–O –2.56 и 0.56 Å, а для Gd–O 2.42 и 0.46 Å соответственно.

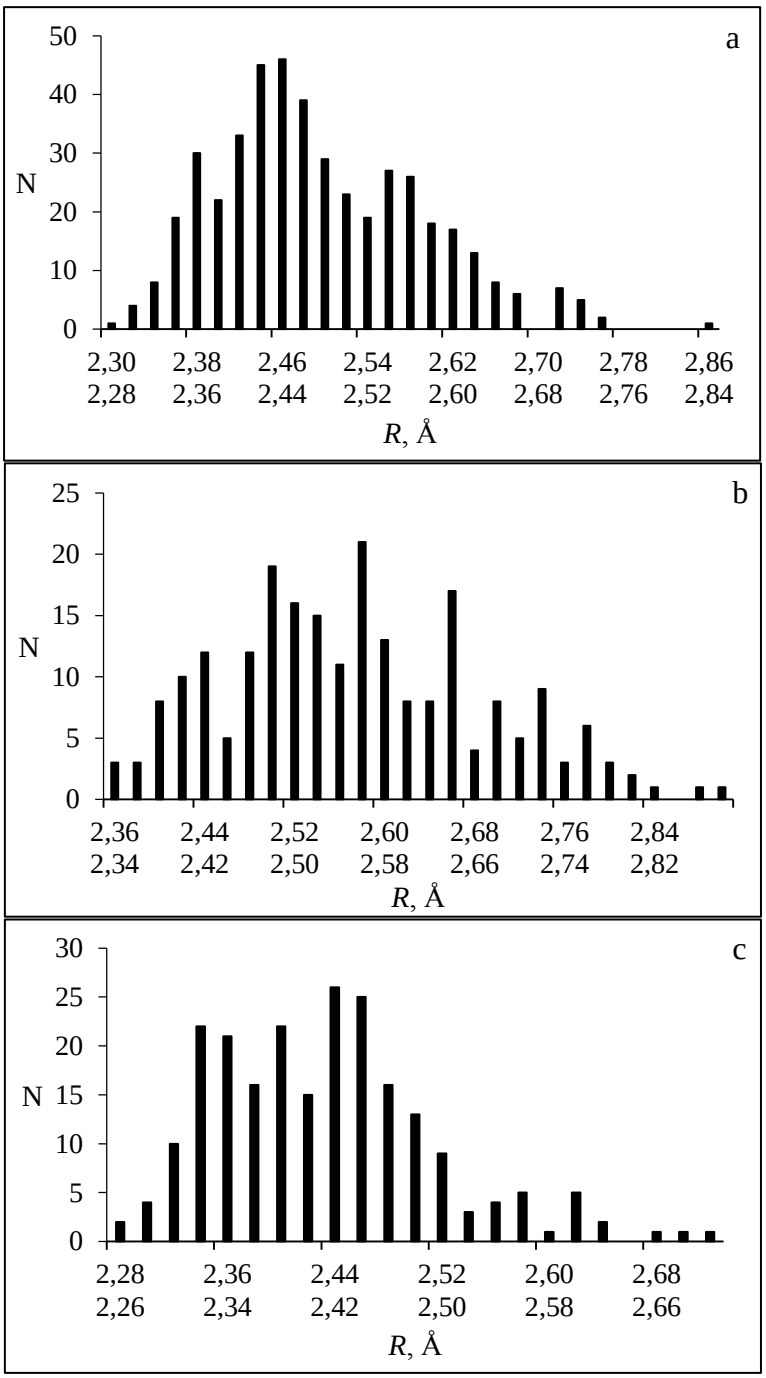


Рис. 11. Гистограммы распределения длин связей Ca–O (a), Na–O (b) и Gd–O (c) в сверхъячейке 7×2×2 в твёрдом растворе $Ca_{0.5}Na_{0.25}Gd_{0.25}MoO_4$.

Результаты, полученные для всей серии твёрдых растворов (см. Приложение 3, 4), представлены на рис. 12, где показаны средние значения расстояний Ca–O, Na–O и Gd–O (рис. 17a) и дисперсии их значений (рис. 17b). Обе зависимости близки к линейным. По мере увеличения концентрации Na и Gd в твёрдом растворе средние величины длин связей немного возрастают (изменения составляют сотые доли ангстрема). Это свидетельствует о том, что в локальном окружении трёхвалентных ионов происходят незначительные изменения.

На основании изучения спектров люминесценции твёрдых растворов авторы работы [20] предположили, что с увеличением концентрации гадолиния происходит уменьшение длины связи металл – лиганд. Однако это предположение не было подтверждено измерениями времени жизни, проведёнными в той же работе.

Наши результаты моделирования показами, что по мере увеличения концентрации натрия и гадолиния в твёрдом растворе расстояния металл–лиганд возрастают.

Дисперсии расстояний в полиэдрах MeO$_8$ для связей Ca-O, Na-O и Gd-O также несколько возрастают. Интересно отметить, что дисперсия межатомных расстояний редкоземельный ион – кислород в двойном молибдате $Na_{1/2}Gd_{1/2}MoO_4$ выше, чем в более сложных тройных молибдатах. Этот полученный нами результат объясняет наблюдаемое в работе [20] уширение спектральных линий европия для этого состава матрицы по сравнению с другими более сложными составами.

Анализ локальной структуры показал, что средние значения длин связей Gd–O становятся меньше, чем Ca–O, что связано с увеличением заряда и уменьшением размера иона гадолиния по сравнению с ионом кальция. Для натрия, имеющего меньший заряд и больший размер средние значения длин связей увеличиваются по сравнению с длиной связи Ca–O. Средние значения длин связей Ca–O, Gd–O и Na–O линейно возрастают в серии твёрдых растворов при переходе от $CaMoO_4$ к $Na_{1/2}Gd_{1/2}MoO_4$, однако эти изменения невелики. Дисперсии расстояний в полиэдрах MeO$_8$ для связей Ca–O, Na–O и Gd–O также возрастают, и их зависимости близки к линейным. Установлено, что при замещении ионов кальция на ионы гадолиния и натрия симметрия кальциевой позиции снижается с S_4 до C_1.

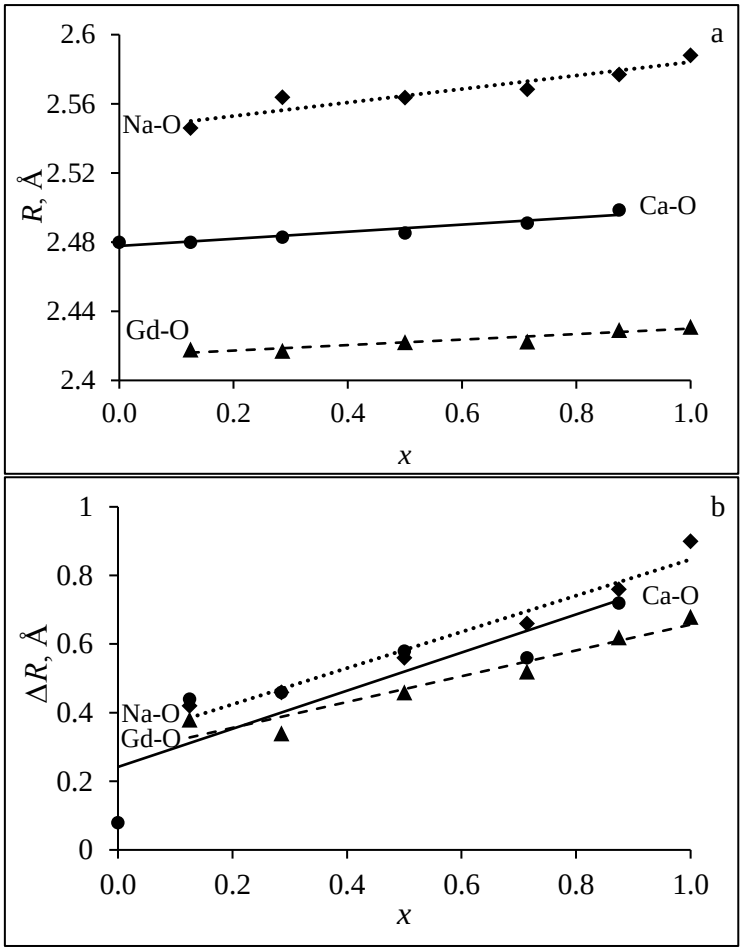


Рис. 17. Зависимости изменений от состава твёрдого раствора средних длин связи (a) и дисперсий длин связей (b) для твёрдых растворов $Ca_{1-x}Na_{x/2}Gd_{x/2}MoO_4$. Связи в полиэдрах MeO$_8$: ● – Ca–O, ♦ – Na–O и ▲ – Gd–O.

2.3. Моделирование катион-дефицитных твёрдых растворов $NaGd(MoO_4)_2$–$Gd_2(MoO_4)_3$.

Моделирование катион-дефицитных натрий-гадолиниевых молибдатов проводили в изотропном приближении в сверхъячейках размером: 7×2×2 для температур 300 К, 600 К, 900 К, 1200 К и 1400 К; 6×3×2 для температур 300 К, 900 К и 1400 К; 5×5×3 для температуры 1400 К.

Твёрдый раствор $Na_{1/2}Gd_{1/2}MoO_4$ – $Gd_{2/3}MoO_4$ может быть представлен общей формулой $Na_{(2-3x)}Gd_x\square_{(2x-1)}MoO_4$, где □ – вакансии в кальциевых позициях.

2.3.1. Выбор сверхъячейки для моделирования.

Первоначально моделирование катион-дефицитных натрий-гадолиниевых молибдатов проводили в изотропном приближении в сверхъячейке размером 7×2×2, для структуры $Gd_{2/3}MoO_4$ использовалась ячейка 6×2×2, что было обусловлено её составом. Были смоделированы структуры для 15 составов при температурах: 300 К, 600 К, 900 К, 1200 К и 1400 К. На основе полученных данных были построены зависимости изменения энергии смешения Гиббса от состава и температуры (рис. 18). Аппроксимирующие зависимости на рисунке показаны для температур 300 К и 1400 К. Заметим, что выбор температуры 1400 К связан с тем, что она близка к температуре плавления как NGM, так и GMO (1455 и 1433 К соответственно).

Из рис. 18а видно, что энергия смешения отрицательна только в узком диапазоне составов и при высоких температурах. Минимумы энергии находятся при $x \approx 0{,}54$ и 0,64.

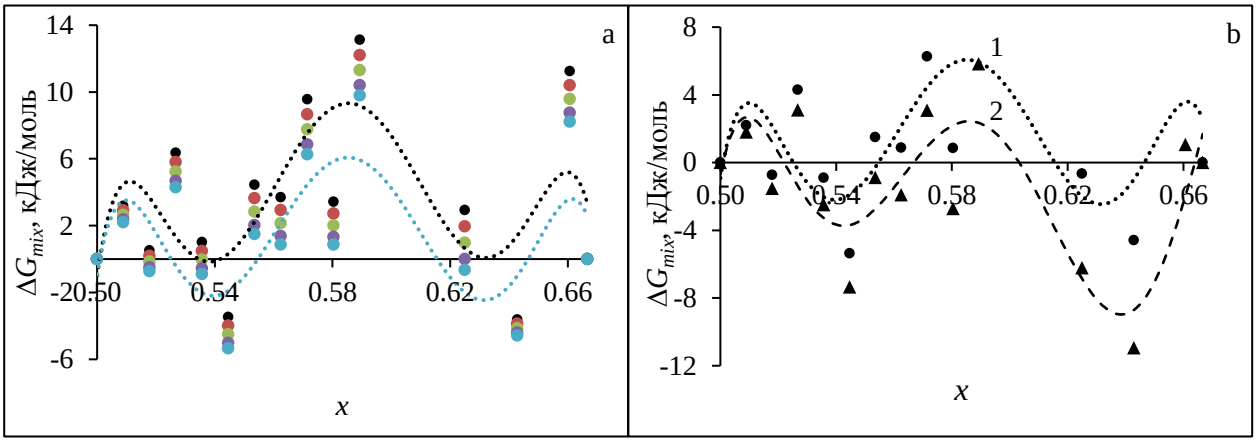


Рис 18. Зависимости изменения энергии смешения Гиббса от состава твёрдого раствора в сверхъячейке 7×2×2: a) для температур 300 К (чёрный), 600 К (оранжевый), 900 К (зелёный), 1200 К (фиолетовый), 1400 К (голубой); b) для температуры 1400К при статистическом (●, линия – 1) и упорядоченном (▲, линия – 2) распределении катионов и вакансий в GMO.

Однако область гомогенности вблизи NGM отсутствует, что противоречит экспериментальным данным [35].

На рис. 18a представлены результаты расчёта ΔG_{mix} в предположении, что в катион-дефицитной структуре конечного члена GMO ионы гадолиния и катионные вакансии распределяются статистически, как это обычно происходит в родственных кристаллах со структурой шеелита (пр. гр. $I4_1/a$). Однако в шеелитоподобной модификации (α-фазе) GMO (пр. гр. $C2/c$) наблюдается упорядочение вакансий в катионной подрешётке вдоль направления [110]. А значит, что в этом случае конечный член твёрдых растворов не будет давать вклада в конфигурационную энтропию смешения и это изменит вид концентрационной зависимости энергии смешения Гиббса. Сравнение результатов, полученных в предположении статистического и упорядоченного распределения гадолиния и вакансий в кристаллах $Gd_{2/3}MoO_4$, приведено на рис 18b.

При упорядочении гадолиния и вакансий в GMO мы получаем значительное снижение энергии Гиббса смешения при T = 1400 K (рис. 18b). Минимумы в ожидаемой области становятся более явными, однако их положение практически не меняется. Как показало моделирование кристаллов $Na_{2/7}Gd_{4/7}MoO_4$, проведённое в работе [2], учёт упорядочения очень мало меняет величину энтальпии (энергии межатомного взаимодействия) в этих кристаллах. Можно предположить, что такая ситуация сохранится и для конечного члена этой серии твёрдых растворов. Вместе с тем, как видно из рис. 18b, энтропийный вклад конечного члена оказывает сильное влияние на концентрационные зависимости энергии смешения Гиббса, поэтому при дальнейших вычислениях мы будем учитывать упорядочение в кристаллах GMO. Вместе с тем по результатам моделирования в сверхъячейке 7×2×2 в обоих случаях область гомогенности для кристаллов NGM отсутствует.

Следует также отметить, что на графиках видно сильное биение значений энергии смешения Гиббса, которое мешает с уверенностью говорить о характере её концентрационной зависимости. С целью получения более надёжных результатов был увеличен размер сверхъячейки до 6×3×2.

Для сверхъячейки 6×3×2, был оценён разброс значений энергии смешения Гиббса, были взяты 4 конфигурации для каждого исследованного состава в ряду $Na_{1/2}Gd_{1/2}MoO_4$ – $Gd_{2/3}MoO_4$ с минимальным получаемым значением хи-квадрат, программа BINAR запускалась примерно 200 раз, и выбирался наименьший хи-квадрат для данного состава (таблица 6 см. Приложение 5). Следует отметить, что в данном случае под конфигурацией понимается – различная перестановка катионов Na, Gd и вакансий по катионной подрешётке для одного состава.

Были смоделированы структуры для 25 составов при температурах: 300 К, 900 К и 1400 К. На основе полученных данных была посчитана средняя ΔG_{mix} для четырёх конфигураций и построены зависимости энергии смешения Гиббса от состава. При расчётах в сверхъячейке 6×3×2 было проанализировано влияние изменения радиуса сферы ближайших соседей в программе BINAR на энергию смешения Гиббса. На рис. 19a показано сравнение расчётных значений энергии смешения Гиббса, полученных, когда сфера ближайших соседей ограничена 5 Å и включает четырёх соседей и увеличенной до 6.5 Å. Помимо случайного выброса (на рис. 19b, выброс убран), полученного для сферы 6.5 Å, заметных изменений энергии смешения не наблюдается, хотя методически увеличение сферы ближайших соседей предпочтительно.

По сравнению с результатами, полученными в сверхъячейке 7×2×2, при расчётах в сверхъячейке 6×3×2 характер концентрационной зависимости энергии смешения Гиббса существенно меняется. Изменение характера зависимости при увеличении размера ячейки свидетельствует о недостаточности её размера в первом случае. На рис. 20 дано сравнение результатов расчётов, проведённых в сверхъячейках 7×2×2 и 6×3×2 для предплавильной температуры 1400 К. Их сравнение свидетельствует о том, что сверхъячейка 7×2×2 не даёт адекватного описания функций смешения катион-дефицитного твёрдого раствора. При расчётах в сверхъячейке 6×3×2 на температурных зависимостях энергии смешения Гиббса появляется область гомогенности NGM, однако она уже, чем можно было бы ожидать из экспериментальных данных. Кроме того, зависимости энергии смешения Гиббса от состава характеризуются значительным разбросом точек. Поэтому для проверки достоверности результатов, полученных в сверхъячейке 6×3×2, размер сверхъячейки был увеличен до 5×5×3.

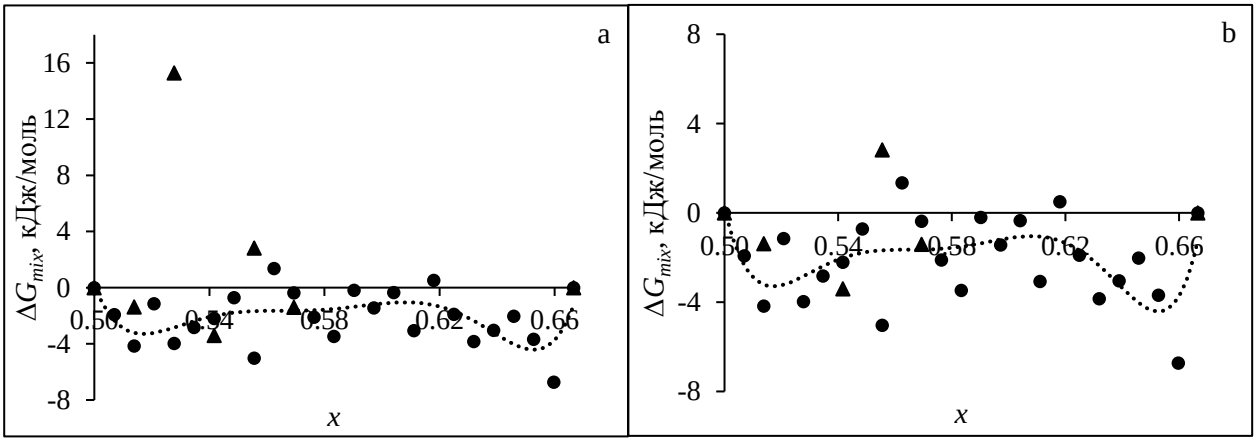


Рис. 19. Зависимости изменения энергии смешения Гиббса от состава твёрдого раствора и размера сферы ближайших соседей ● – 5.0 Å, ▲ – 6.5 Å в сверхъячейке 6×3×2. Со случайным выбросом (a), без выброса (b).

Для сверхъячейки 5×5×3 были взяты похожие составы относительно сверхъячейки 6×3×2, со сферой ближайшего окружения – 6.5 Å. Выбор большей сферы ближайшего окружения в программе BINAR значительно увеличил время расчёта для достижения низкого хи-квадрат. Так как увеличение сферы ведёт за собой рост среднего хи-квадрат.

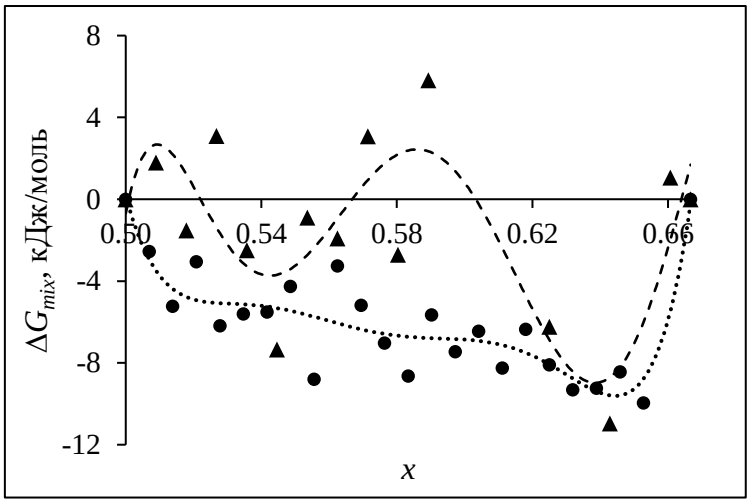


Рис. 20. Зависимости изменения энергии смешения Гиббса от состава твёрдого раствора в сверхъячейках ▲ – 7×2×2 и ● – 6×3×2 для твёрдого раствора $Na_{1/2}Gd_{1/2}MoO_4$ – $Gd_{2/3}MoO_4$.

В таблице 7 (см. Приложение 6) представлены составы твёрдых растворов, используемые для вычислений в сверхъячейке 5×5×3, с соответствующим хи-квадрат, характеризующим степень отклонения распределения частиц от статистического.

Расчёты в сверхъячейке 5×5×3 потребовали больших компьютерных мощностей, чем проводимые ранее вычисления. Эти данные находятся в процессе вычислений, поэтому основные результаты по моделированию катион-дефицитных твёрдых растворов будут изложены по результатам, полученным в сверхъячейке 6×3×2.

2.3.2. Свойства твёрдых растворов $Na_{(2-3x)}Gd_x\square_{(2x-1)}MoO_4$.

Зависимости изменений параметров (Å) и объёма (Å^3) элементарной ячейки, плотности и модуля объёмной упругости представлены на рис. 21. Параметры и объём элементарной ячейки линейно возрастают с увеличением содержания гадолиния в ряду твёрдых растворов. Возрастание параметров элементарной ячейки на представленном графике (рис. 21a) заметно слабо, но оно явно прослеживается в графике изменения объёма (рис. 21b), и о нём явно свидетельствуют уравнения аппроксимирующих прямых:

$$a = b = 0.2256x + 5.127;\ R^2 = 0.95,$$

$$c = 0.4936x + 11.219;\ R^2 = 0.95.$$

Увеличение параметров и, соответственно, объёма элементарной ячейки может быть связано с «разрыхлением» структуры из-за вхождения катионов Gd, что влечёт за собой увеличение количества вакансий.

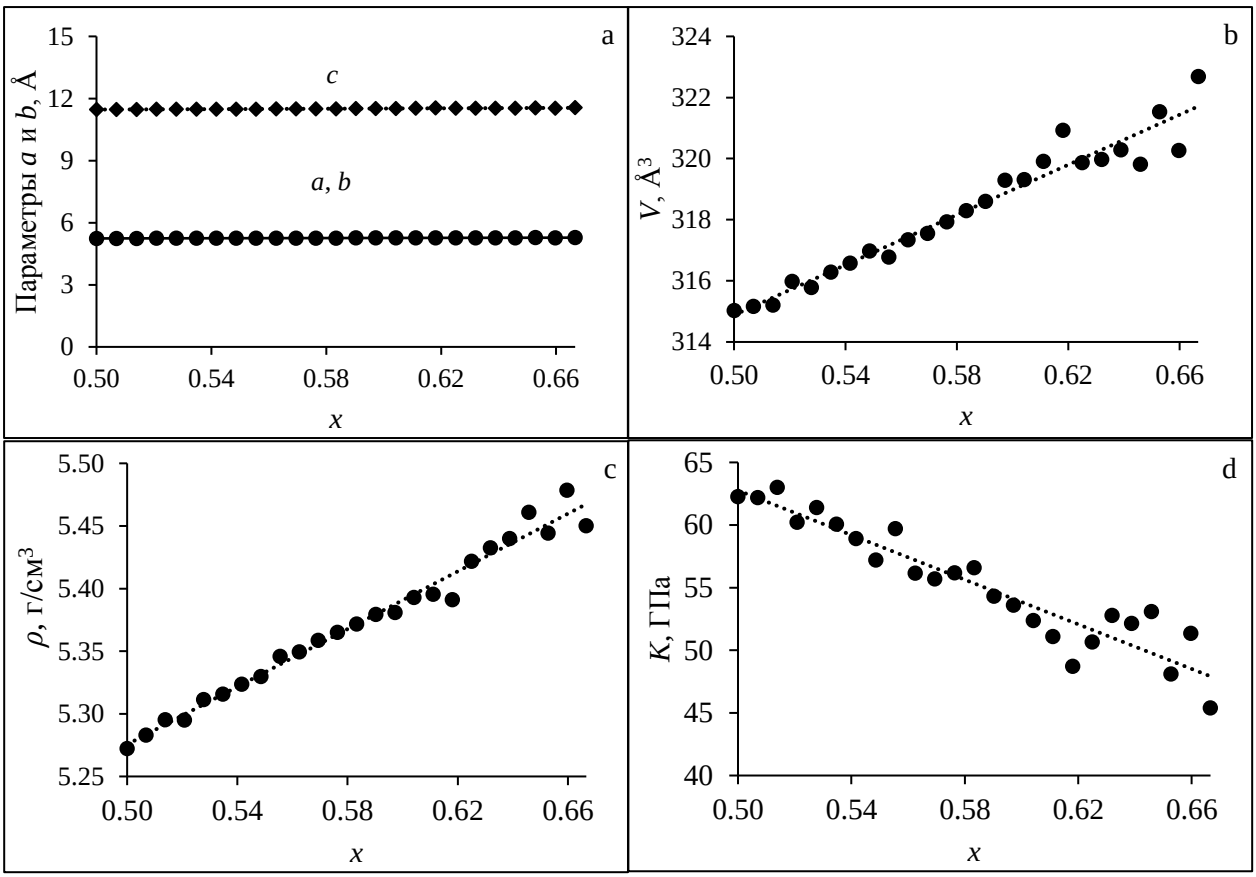


Рис. 21. Зависимости изменений от состава твёрдого раствора параметров (a) и объёма (b) элементарной ячейки, плотности (c) и модуля объёмной упругости (d) для твёрдых растворов $Na_{(2-3x)}Gd_x\square_{(2x-1)}MoO_4$.

На рис. 21c представлена зависимость изменения плотности ρ (г/см^3) кристаллов от состава твёрдого раствора. Значение плотности также линейно возрастает с увеличением доли Gd, уравнение аппроксимирующей прямой имеет следующий вид:

$$\rho = 1.1516x + 4.6997;\ R^2 = 0.98.$$

Увеличение плотности вместе с увеличением объёма элементарной ячейки может показаться противоречивым, однако, по-видимому, определяющую роль в этом процессе играет увеличение концентрации тяжёлых атомов гадолиния.

Модуль объёмной упругости K (ГПа) уменьшается (рис. 21d), зависимость, в общем, имеет линейный характер:

$$K = -89.051x + 107.29;\ R^2 = 0.87.$$

На рис. 22 представлены зависимости изменений энтальпии, колебательной энтропии и теплоёмкости при постоянном объёме от состава твёрдого раствора.

Энтальпия H (кДж/моль) линейно уменьшается рис. 22a:

$$H = -1226.2x - 18361;\ R^2 = 0.99.$$

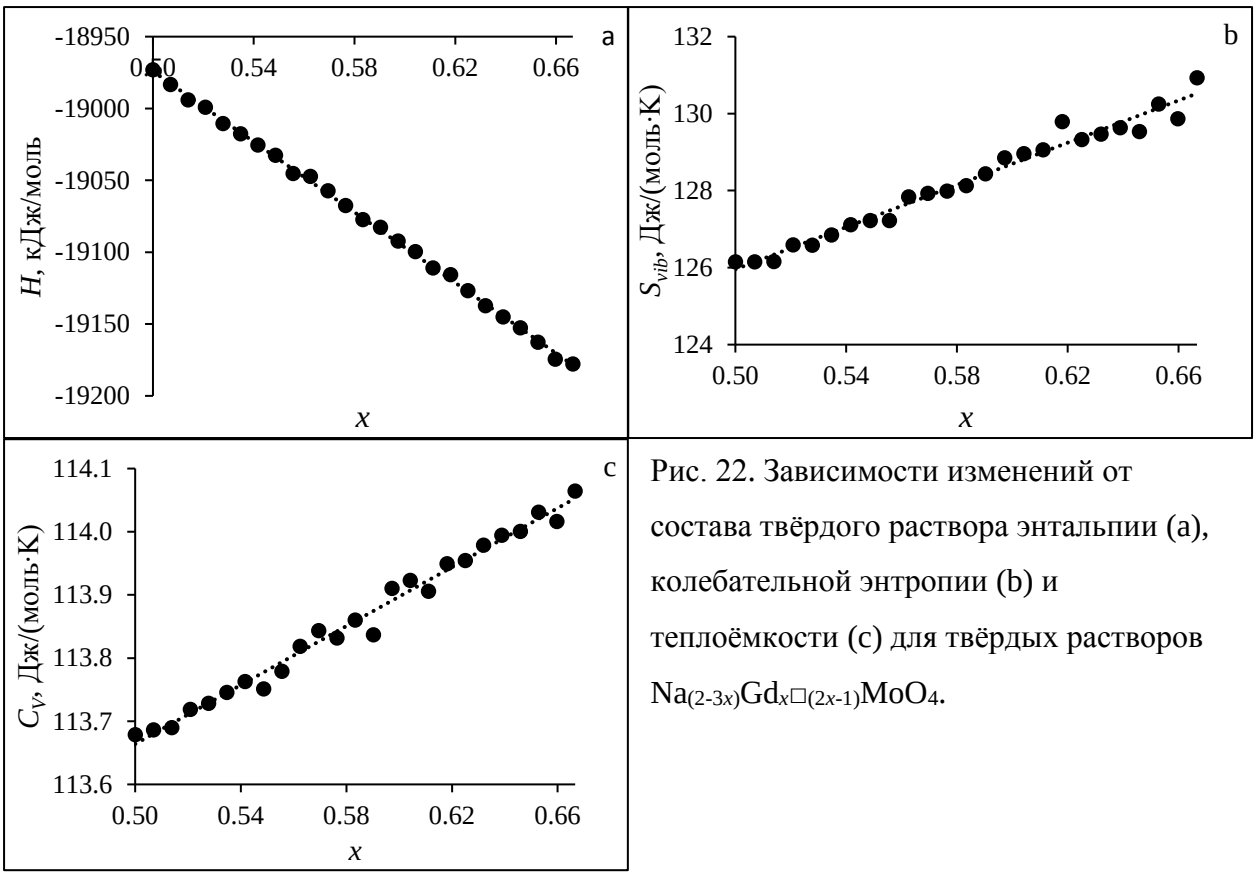


Рис. 22. Зависимости изменений от состава твёрдого раствора энтальпии (a), колебательной энтропии (b) и теплоёмкости (c) для твёрдых растворов $Na_{(2-3x)}Gd_{x}\square_{(2x-1)}MoO_4$.

Колебательная энтропия S_{vib} (Дж/(моль·К)) линейно возрастает рис. 22b:

$$S_{vib} = 27.41x + 112.25;\ R^2 = 0.97.$$

Теплоёмкость при постоянном объёме C_V (Дж/(моль·К)) линейно возрастает рис. 22c:

$$C_V = 2.3333x + 112.5;\ R^2 = 0.99.$$

Таким образом, моделирование катион-дефицитных твёрдых растворов $Na_{1/2}Gd_{1/2}MoO_4$ – $Gd_{2/3}MoO_4$ показало, что параметры элементарной ячейки и её объем, плотность, колебательная энтропия и теплоёмкость возрастают с увеличением концентрации гадолиния. Модуль объёмной упругости и энтальпия – убывают. Все эти зависимости близки к линейным.

На рис. 23 представлено сравнение полученных расчётных (черные точки) и экспериментальных параметров элементарной ячейки (*a* и *c*).

На рис. 23a видно, что расчётный параметр (*a*) элементарной ячейки возрастает, а по экспериментальным данным [35] уменьшается с увеличением доли гадолиния. При этом различия расчётных и экспериментальных значений по данным работ [11,18,19,35,36,42] изменяются от 0,056% до 0,816%, т.е. не превышают долей процента. Вместе с тем различия экспериментальных результатов по данным разных авторов [11,18,19,35,36,42] составляют до 0,328%. Зависимость изменения параметра *c* (рис. 23b) в расчётных и экспериментальных [11,18,19,35,36,42] кристаллах примерно совпадает, отличия

абсолютных значений составляют от 0.179% до 0.504%. Различия экспериментальных результатов по данным разных авторов [11,18,19,35,36,42] составляют до 0,516%. Однако стоит отметить: изменение параметров элементарной ячейки в наших расчётах происходит в полном соответствии с выбранным приближением при моделировании, то есть изотропном, так как параметры изменяются пропорционально друг другу в зависимости от состава твёрдого раствора, и какая-либо анизотропия, в принципе не может быть получена,

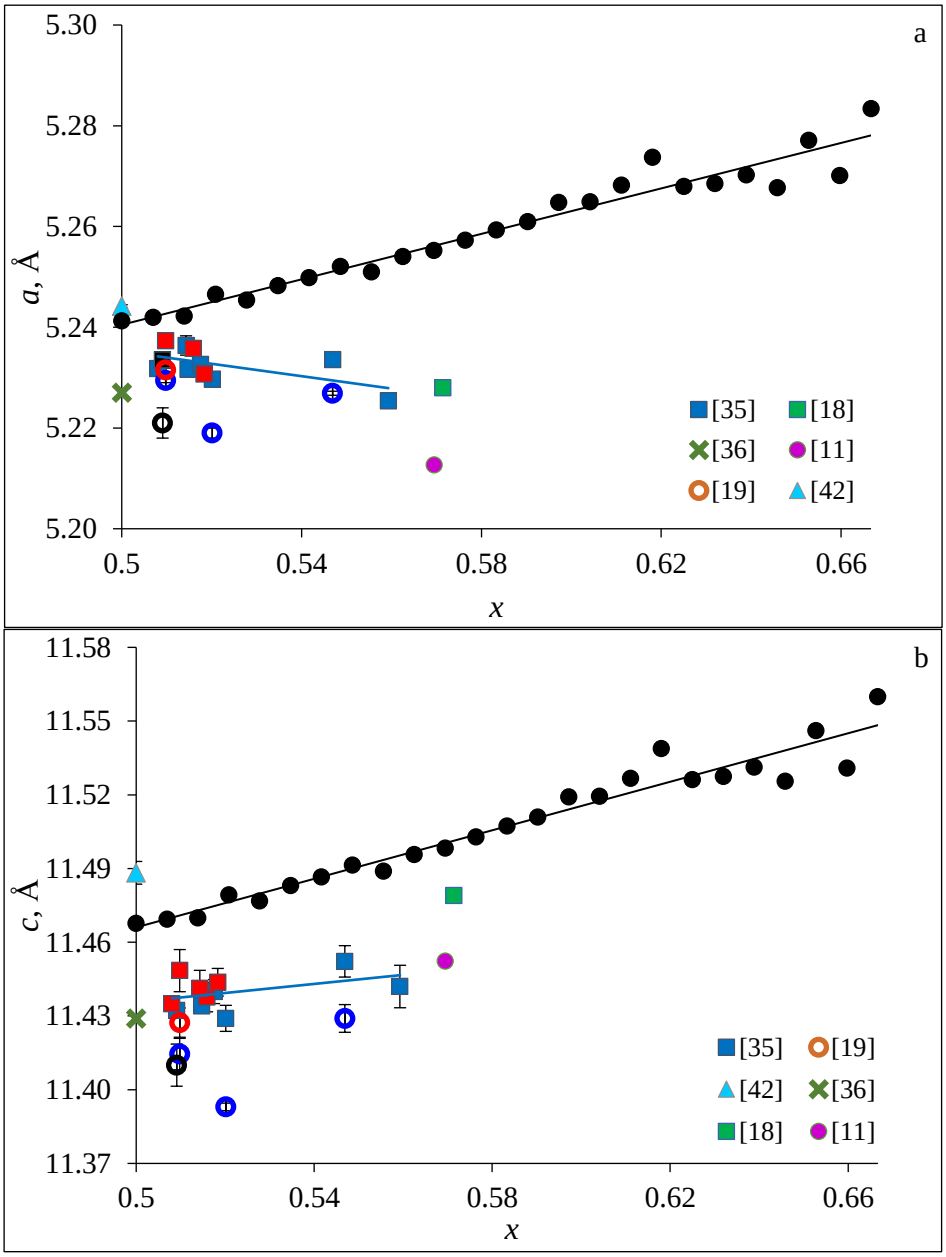


Рис. 23. Сравнение зависимостей изменения от состава твёрдого раствора расчётных (●) и экспериментальных [11, 18, 19, 35, 36, 42] параметров элементарной ячейки *a* (a) и *c* (b) элементарной ячейки для твёрдых растворов $Na_{(2-3x)}Gd_x\square_{(2x-1)}MoO_4$. Заливка квадратов ([35]) и граница кругов ([19]): красная – отожжённые кристаллы, чёрная – аргоновая атмосфера, синяя – не отожжённые кристаллы. Для данных из работ [11, 19, 36] указано соотношение Gd_2O_3/Na_2O в расплаве, т.к. состав кристаллов не анализировался.

в отличие от экспериментальных данных, в которых явно видна анизотропия изменения параметров *a* и *c*; сильный разброс экспериментальных данных.

На рис. 24 представлено сравнение зависимостей изменения плотности от изменения состава твёрдого раствора для расчётных и экспериментальных данных.

На рис. 24а расчётная зависимость изменения объёма элементарной имеет отклонение от экспериментальных [11,18,19,35,36,42] от 0.291% до 2.047%. Различия

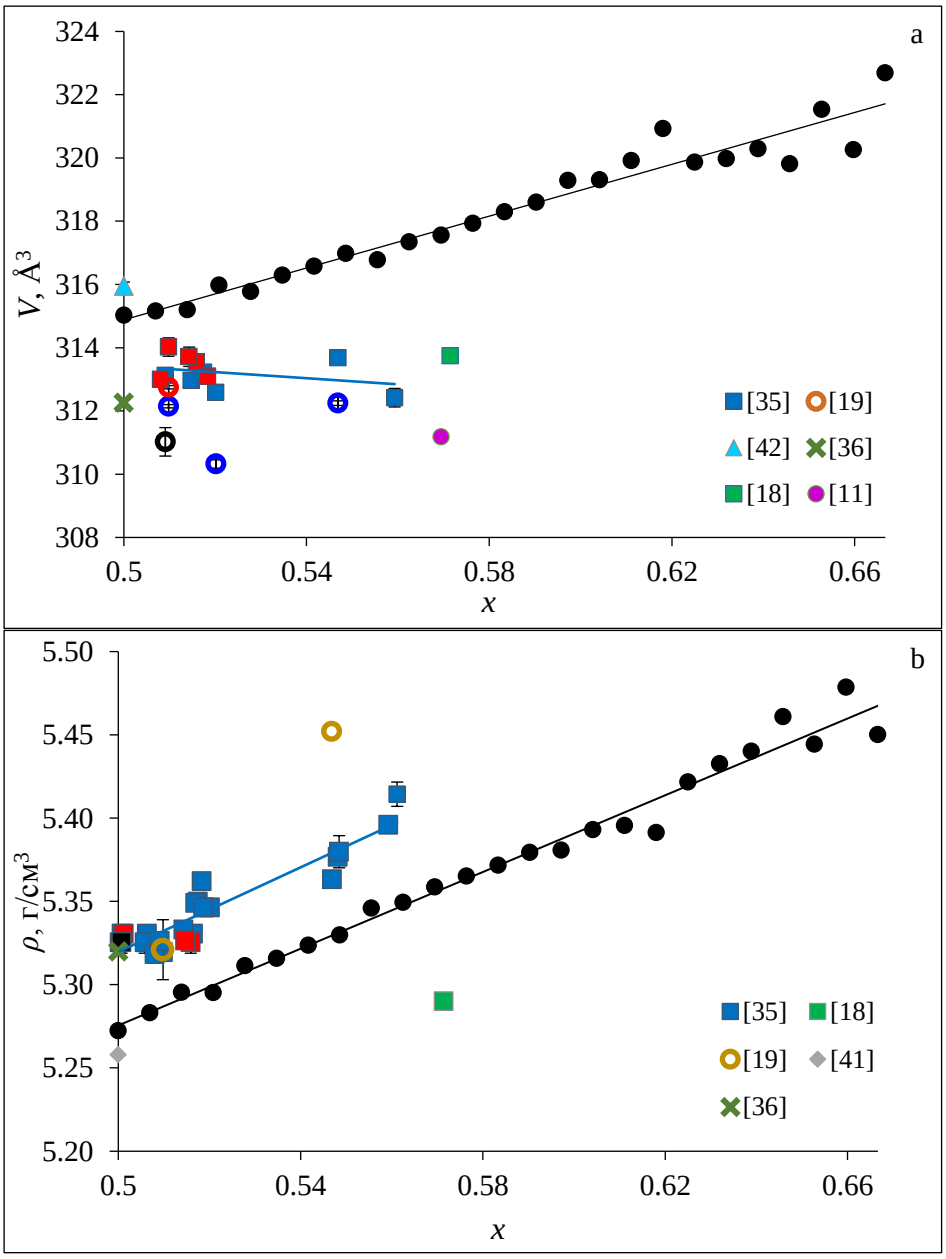


Рис. 24. Сравнение зависимостей изменения от состава твёрдого раствора расчётных (●) и экспериментальных [11, 18, 19, 35, 36, 41, 42] объёма элементарной ячейки (a) и плотности (b) для твёрдых растворов $Na_{(2-3x)}Gd_x\square_{(2x-1)}MoO_4$. Заливка квадратов ([35]): красная – отожжённые кристаллы, чёрная – аргоновая атмосфера, синяя – не отожжённые кристаллы. Для данных из работ [11, 19, 36] указано соотношение Gd_2O_3/Na_2O в расплаве, т.к. состав кристаллов не анализировался.

экспериментальных результатов по данным разных авторов [11,18,19,35,36,42] составляют до 1,167%.

На рис. 24b зависимости изменения плотность от состава твёрдого раствора для расчётных и выращенных кристаллов имеют похожий тренд. Различия абсолютных значений составляют от 0.584% до 1.198%. Различия экспериментальных результатов по данным авторов [35] составляют до 0.339%. Более высокие значения плотности по данным [35] могут быть частично связаны с присутствием в образцах следового количества диспрозия, $C_{Dy} \leq 0.001$ мас. %. Также это можно объяснить тем, что в выращенных кристаллах количество молибдена меняется с изменением количества гадолиния и натрия, что может вызывать изменение длин связей в подрешётке.

Одновременное увеличение и объёма элементарной ячейки и плотности может показаться нерациональным, однако это легко объясняется разными скоростями увеличения объёма элементарной ячейки и молярной массы кристаллов. Скорость изменения плотности кристаллов обратно пропорциональна квадрату объёма элементарной ячейки и прямо пропорциональна скоростями роста молярной массы кристалла и объёма элементарной ячейки. В данным случае, скорости роста от увеличения доли гадолиния могут посчитаны как первые производные аппроксимирующий прямых зависимостей изменения молярной массы и молярного объёма от x (рис. 25).

Общеизвестна формула расчёта плотности твёрдого тела. В данном случае, мы рассмотрим один моль кристалла. Тогда молярная плотность кристалла будет равна:

$$\rho_m = M/V_m,$$

где M – молярная масса, а V_m – молярный объём кристалла. Зная объём элементарной ячейки, мы можем легко посчитать молярный объём, используя широко применимое в рентгеноструктурном анализе соотношение:

$$V_m = V_{яч}N_A/Z,$$

где Z – число формульных единиц. Теперь, построив необходимые зависимости (рис. 25), мы может посчитать первую производную функции изменения молярной плотности от состава твёрдого раствора:

$$\rho_m(x)' = (M(x)/V_m(x))' = (M(x)'V_m(x) - M(x)V_m(x)')/(V_m(x))^2.$$

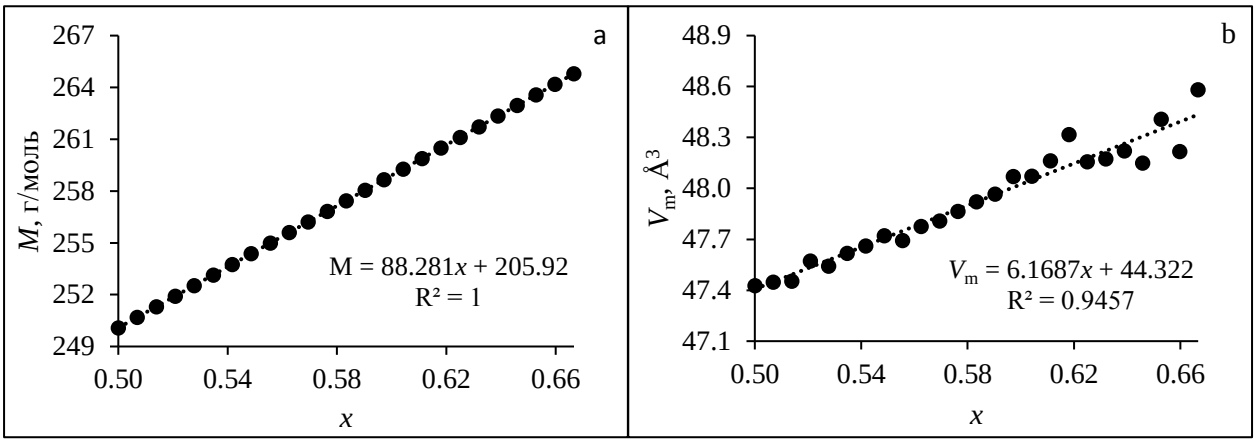


Рис. 25. Зависимости изменений от состава твёрдого раствора молярной массы кристалла (a) и молярного объёма кристалла (b) для твёрдого раствора NGM-GMO.

Итак, мы получили уравнение, которое отвечает зависимости изменения молярной плотности от состава твёрдого раствора, заявленной в начале нашего обсуждения этого эффекта. Подставив уравнения аппроксимирующих прямых и выполнив необходимые арифметические действия, мы получаем:

$$\rho_m(x)' = 2642{,}532/(38{,}0529x^2 + 546{,}818x + 1964{,}44).$$

Данное выражение указывает не только на положительное значение функции во всём диапазоне *x*, но и на нелинейную зависимость уменьшения плотности с увеличением *x*. А также на очень большой вклад функции изменения молярной массы, по сравнению с функцией изменения молярного объёма. Но, так как наши зависимости определены только на участке от 0.5 до 0.667, мы подставляем эти крайние значения и получаем два одинаковых аргумента а для функции линейной зависимости молярной плотности от состава, а = 1.1758. По всей видимости, их различия находятся за пределами погрешности счёта вещественных чисел программы Microsoft Excel. Что дополнительно указывает, на несравнимо малый вклад изменения объёма элементарной ячейки по сравнению с изменением молярной массы. По формуле расчёта молярной плотности была построена

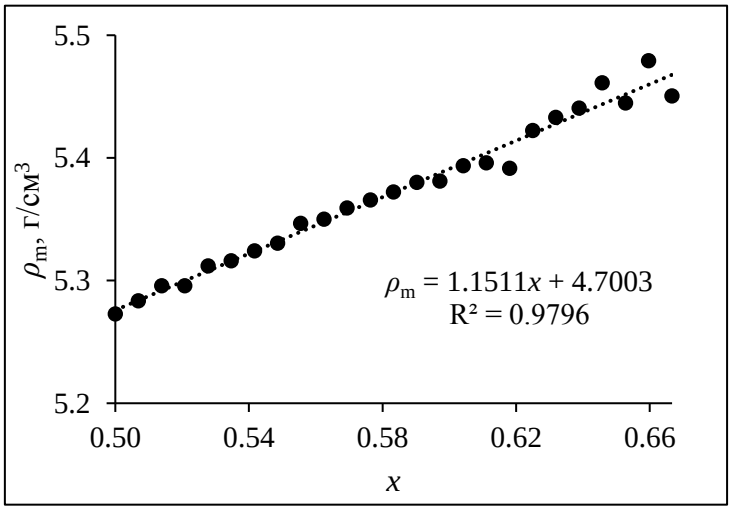


Рис. 26. Зависимость изменения от состава твёрдого раствора молярной плотности кристалла для твёрдого раствора NGM-GMO.

зависимость её изменения от состава твёрдого раствора (рис. 26).

Разница между коэффициентами а, рассчитанным и полученным по аппроксимирующей прямой, может быть объяснена неточностью вычислений вещественных чисел и неточностью самих аппроксимаций, так как для молярной массы $R^2 = 1$, а для молярных объёма и плотности $R^2 = 0.9457$ и 0.9796, соответственно, что сильно влияет на угловые коэффициенты.

По данным, по которым были построены зависимости, представленные выше (рис. 23 и 24), для большей наглядности была составлена сравнительная таблица 8.

Таблица 8

Сравнение расчётных (Р) и экспериментальных (Э) свойств натрий-гадолиниевых молибдатов.

$Na_{1/2}Gd_{1/2}MoO_4$					
Параметры	Р	Э [19]	Э [35]	Э [36]	Э [41]
a	5.2413	5.2209–5.2334	5.2373	5.2270	5.2440
c	11.4677	11.4119–11.4328	11.4485	11.4290	11.4870
V	315.0272	311.06–313.13	314.0204	312.2578	315.8900
ρ	5.2724	5.339–5.303	5.3195 ± 0.0028	5.3200	5.2580
$Na_{2/7}Gd_{4/7}MoO_4$					
Параметры	Р [1]	Э [19]	Э [35]	Э [11]	Э [18]
a	5.257	5.2269	5.2336	5.2127	5.228
c	11.503	11.4288	11.4522	11.4523	11.479
V	317.94	312.2458	313.6824	311.1847	313.7438
ρ	5.35	5.452	5.3768 ± 0.0004	———	5.29

Исходя из приведённой таблицы, важно подчеркнуть, что экспериментальные данные сильно отличаются между собой. И на фоне этих различий соответствие расчётных и экспериментальных результатов кажется вполне удовлетворительным.

2.3.3. Исследование зависимостей энергии смешения Гиббса от состава и температуры.

На рис. 27 представлены концентрационные зависимости энергии смешения Гиббса для трёх температур 300 К, 900 К и 1400 К. Видно, что форма кривой зависимости энергии смешения Гиббса от состава имеет два минимума (**A** и **B**) и выпуклость в центральной части. Такая форма зависимости характерна для твёрдых растворов соединений, имеющих ограниченную растворимость друг в друге. Специфической особенностью данной системы является то, что центральная часть зависимости $\Delta G_{mix} = f(x)$ лежит в отрицательной области значений ΔG_{mix}. По мере понижения температуры от $T_{пл}$ и приближения её к комнатной температуре, кривая приближается к нулевым значениям ΔG_{mix}, но, все же, не пересекает нулевую линию.

Хотя диаграмма состояния твёрдых растворов NGM-GMO неизвестна, но можно с достаточной уверенностью предположить, что в связи с близостью температур плавления NGM и GMO (1455 К и 1433 К соответственно), а также из-за сравнительной близости их структур, эта система обладает довольно плоским ликвидусом. На зависимости энергии смешения Гиббса от состава это проявляется в том, что общая касательная к кривой зависимости $\Delta G_{mix} = f(x)$ близка к горизонтальной. Некоторое увеличение её наклона имеет место при увеличении температуры от комнатной к температуре, близкой к температуре плавления ($T_{пл}$). Одновременно с этим указанные минимумы приближаются друг к другу по составу, что также является закономерным [43-44].

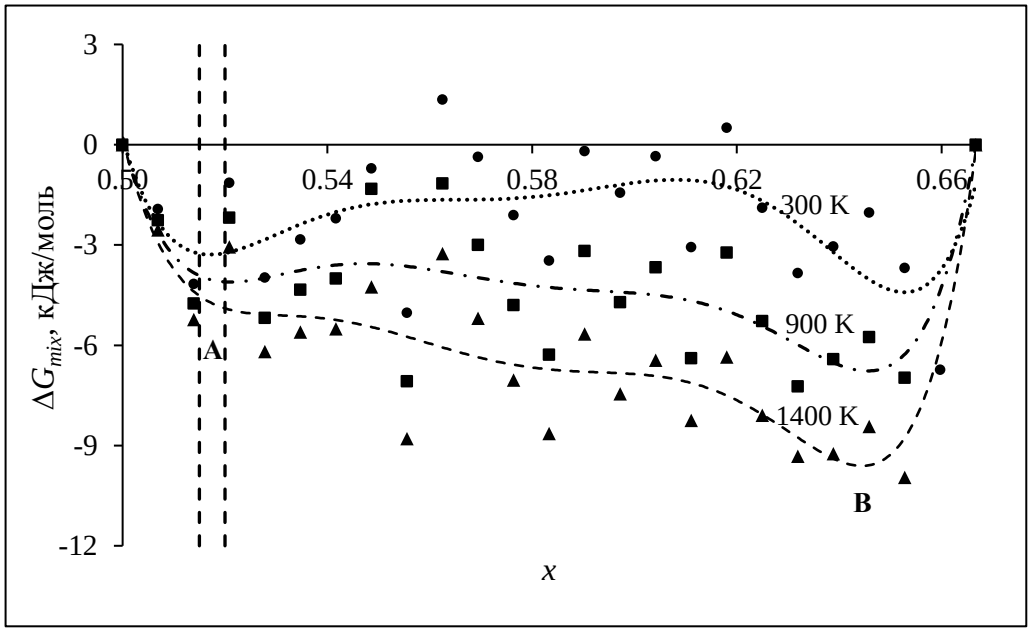


Рис. 27. Зависимость энергии смешения Гиббса от состава для температур 300 К, 900 К и 1400 К для твёрдых растворов $Na_{(2-3x)}Gd_x\square_{(2x-1)}MoO_4$. Пунктирные линии ограничивают экспериментально определённый диапазон конгруэнтно плавящегося состава.

На рис. 27 вертикальными пунктирными линиями показан диапазон концентраций ($0.515 \leq x \leq 0.520$), в котором согласно экспериментальным данным находится конгруэнтно-плавящийся состав катион-дефицитных твёрдых растворов натрий-гадолиниевых молибдатов [35]. Обращает на себя внимание, что конгруэнтно плавящийся состав соответствует концентрации, при которой наблюдается минимум энергии смешения Гиббса в точке **A**. Таким образом, рис. 27 подтверждает, конгруэнтно плавящийся состав является более устойчивым по сравнению со стехиометрическим составом $Na_{1/2}Gd_{1/2}MoO_4$.

Для отыскания пределов взаимной смесимости по зависимостям энергии смешения Гиббса от температуры и состава был использован графический метод. Проведение общей касательной между точками, соответствующими минимумами A и B на функции $\Delta G_{mix} = f(x)$ для каждой из температур позволяет определить концентрации, отвечающие условиям термодинамического равновесия и построить диаграмму распада твёрдого раствора (сольвус) системы $Na_{1/2}Gd_{1/2}MoO_4$ – $Gd_{2/3}MoO_4$. Твёрдые растворы слева и справа соответственно от **A** и **B** – устойчивые, а растворы в центральной части кривой являются нестабильными. Все составы, лежащие в этом диапазоне катион-дефицитные, что, возможно, и является структурным основанием для потенциальной нестабильности. Неустойчивые твёрдые растворы, лежащие в области, ограниченной составами A и B, будут распадаться. На кривой свободной энергии в центральной части имеются два типа участков с прогибом различного характера: на одном кривая обращена выпуклостью вверх, где $\partial^2\Delta G_{mix}/\partial x^2<0$, на другом, кривая обращена выпуклостью вниз, где $\partial^2\Delta G_{mix}/\partial x^2 > 0$. Данный факт отражает разную устойчивость разных составов к флуктуациям и предопределяет наличие двух механизмов распада соответствующих растворов. Графическое определение точек перегиба кривой концентрационной зависимости ΔG_{mix} позволило построить область спинодального распада.

Сольвус твёрдых растворов $Na_{(2-3x)}\ Gd_x\ \square_{(2x-1)}\ MoO_4$ и линии спинодального распада представлены на рис. 28.

Возможны два пути распада неупорядоченного твёрдого раствора: образование гомогенной фазы с упорядоченной структурой в области спинодального распада и сегрегация одноименных атомов с образованием гетерогенной смеси компонентов в области между сольвусом и спинодалью. Как правило, упорядоченное перераспределение ионов происходит в катионной части структуры, в то время, как анионная часть претерпевает лишь незначительные изменения.

На рис. 28 показаны также составы экспериментально выращенных из расплава кристаллов по результатам работ [35] и [11].

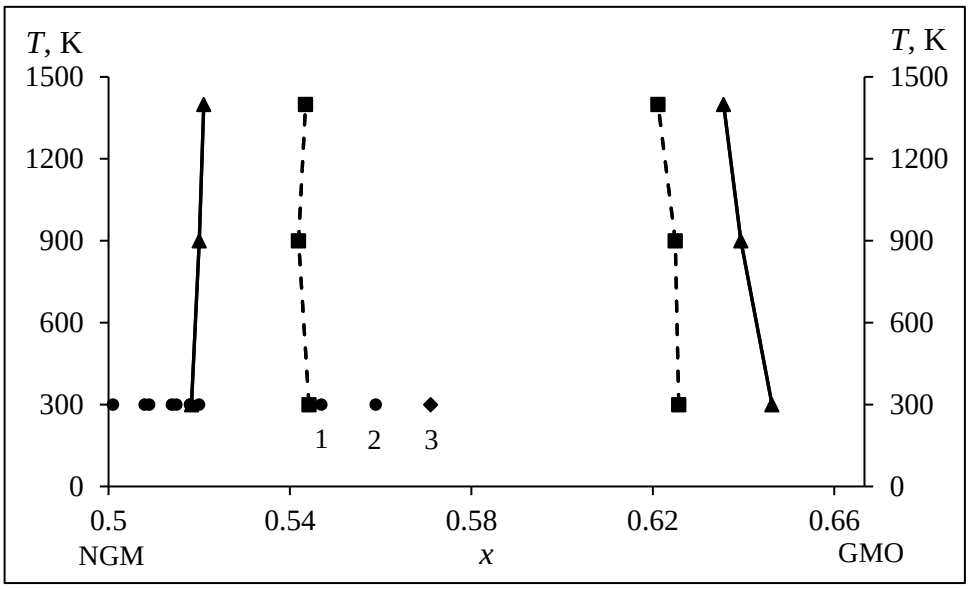


Рис. 28. Субсолидусные равновесия в системе NGM-GMO. Сплошными линиями показаны линии сольвуса (при T = 300 K, $0.5 \leq x \leq 0.52$ – полная растворимость GMO в NGM, $0.646 \leq x \leq 0.667$ – полная растворимость NGM в GMO), пунктирными – линии спинодального распада (при T = 300 K, $0.544 \leq x \leq 0.626$). Точками показаны также составы кристаллов, выращенных методом Чохральского по данным работы [35]. Точка 3 – по данным работы [11].

Видно, что большинство экспериментальных точек попадает в область гомогенности твёрдого раствора GMO в NGM. Исключение составляют три точки с более высоким содержанием гадолиния. Кристаллы 1 и 3 были выращены разными группами исследователей из расплава состава $Na_{2/7}Gd_{4/7}MoO_4$. По данным работы [11] полученный кристалл имел примерно такой же состав, как и расплав (точка 3). По данным работы [35] состав кристалла был сдвинут в сторону области конгруэнтного плавления, имел состав, соответствующий точке 1 и существенно отличался от состава расплава, совпадающего с точкой 3. Кристалл 2 был получен из расплава, сильно обогащённого гадолинием $Na_{0.2}Gd_{0.6}MoO_4$ и его состав также сдвинут в сторону конгруэнтного плавления по сравнению с составом расплава [35]. Все три точки попадают в область спинодального распада.

На сегодня единая точка зрения о структуре катион-дефицитных кристаллов натрий-гадолиниевых молибдатов отсутствует. Согласно большинству работ [6, 18, 19], они имеют дефектную шеелитоподобную структуру с пространственной группой $I4_1/a$ при статистическом распределении натрия, гадолиния и незанятых катионных позиций. В то же время авторы работы [11], которые исследовали кристалл состава $Na_{2/7}Gd_{4/7}MoO_4$,

сообщили, что наблюдали структурную трансформацию пространственной группы $I4_1/a$ в пространственную группу $I\bar{4}$, что сопровождалось частичным упорядочением ионов натрия, гадолиния и незанятых катионных позиций. Эти же авторы сообщили, что наблюдали в данном кристалле при температуре 847 ± 6°C (1123K) фазовый переход типа смещения, что лишний раз свидетельствует о нестабильности структуры кристалла этого состава. В итоге, авторы [11] пришли к выводу, что исследованный ими кристалл $Na_{2/7}Gd_{4/7}MoO_4$ представляет собой (3+2)D несоразмерно модулированную шеелитоподобную структуру.

В более поздних работах [19, 45] проведённое детальное исследование не подтвердило наличие в выращенных из расплава состава $Na_{2/7}Gd_{4/7}MoO_4$ кристаллах, как и в других составах этой серии позиционного упорядочения и появления в связи с этим модулированной структуры.

Можно предположить, что такое различие получаемых результатов связано с влиянием кинетических факторов, определяющих распад нестабильных твёрдых растворов, признаки которого наблюдались в конечном члене рассматриваемой серии твёрдых растворов, GMO. В зависимости от условий синтеза (в частности, от скорости прохождения фазового перехода при 1123 K) при комнатной температуре могут существовать как кристаллы стабильной шеелитоподобной упорядоченной α-фазы GMO, так и метастабильной ромбической β'-фазы. Известно, что ромбическая β'-модификация термодинамически метастабильна [46], однако кинетически она очень устойчива и в условиях окружающей среды может годами сохранять своё состояние [47], в связи с чем, выращенные кристаллы GMO имеют, как правило, β'-модификацию.

Заключение.

Методом межатомных потенциалов с использованием программного комплекса GULP 4.0.1 (General Utility Lattice Program) проведено моделирование двух серий шеелитоподобных твёрдых растворов молибдатов. Изучены твёрдые растворы стехиометрического $CaMoO_4$ – $NaGd(MoO_4)_2$ и катион-дефицитного $NaGd(MoO_4)_2$ – $Gd_2(MoO_4)_3$ составов.

По результатам проведённого моделирования стехиометрических твёрдых растворов $CaMoO_4$ – $NaGd(MoO_4)_2$, которые могут быть представлены в виде $Ca_{1-x}Na_{x/2}Gd_{x/2}MoO_4$, в сверхъячейке 7×2×2 в изотропном и анизотропном приближениях для температур 300 К, 600 К и 900 К, в рамках оценки структурных, физических и термодинамических свойств в зависимости от состава твёрдого раствора и температуры можно подвести следующие итоги:

1. При сравнении результатов, полученных при моделировании в анизотропном и изотропном приближениях установлено, что различия в свойствах при расчёте в разных приближениях незначительны и оба подхода демонстрируют неплохое соответствие экспериментальным данным. Однако при использовании анизотропного приближения возникает отклонение углов элементарной ячейки от 90 градусов и различие между значениями параметров *a* и *b*. Эти отличия не превышают десятых долей процента, однако точное соответствие шеелитовой структуре во всей серии твёрдых растворов достигается только при расчётах в изотропном приближении.

2. Из анализа структурных и физических данных моделирования в изотропном приближении: параметры и объем элементарной ячейки, плотность, колебательная энтропия и теплоёмкость при постоянном объёме возрастают с увеличением концентрации гадолиния, модуль объёмной упругости и энтальпия – убывают. Все эти зависимости близки к линейным.

3. При расчёте энергии смешения Гиббса определены концентрационные зависимости в интервале температур 300 К – 900 К, которые свидетельствуют о существовании твёрдых растворов во всём диапазоне составов.

4. Анализ локальной структуры показал, что по мере увеличения доли натрия и гадолиния средние значения длин связей Gd–O (2.417 Å – 2.431 Å) становятся меньше, чем Ca–O (2.48 Å – 2.499 Å), что связано с увеличением заряда и уменьшением размера иона гадолиния по сравнению с ионом кальция. Для натрия, имеющего меньший заряд и больший размер средние значения длин связей Na-O (2.546 Å – 2.588 Å) увеличиваются по сравнению с длиной связи Ca–O. Средние длины связей Ca–O, Gd–O и Na-O и дисперсия

их значений линейно возрастают в серии твёрдых растворов при переходе от $CaMoO_4$ к $Na_{1/2}Gd_{1/2}$ MoO_4. Установлено, что при замещении ионов кальция на ионы гадолиния и натрия, симметрия кальциевой позиции снижается с S_4 до C_1.

По результатам проведённого моделирования катион-дефицитных твёрдых растворов $NaGd(MoO_4)_2$ –$Gd_2(MoO_4)_3$, которые могут быть представлены в виде $Na_{(2-3x)}$ Gd_x $\square_{(2x-1)}$ MoO_4, в рамках оценки структурных, физических и термодинамических свойств в зависимости от состава твёрдого раствора и температуры можно подвести следующие итоги:

1. При определении оптимального размера сверхъячейки для моделирования твёрдых растворов $NaGd(MoO_4)_2$–$Gd_2(MoO_4)_3$, было проведено моделирование в сверхъячейке 7×2×2, по результатам которого рассчитанная энергия смешения Гиббса не отвечала фазовым отношениям, получаемых в экспериментах. Размер сверхъячейки был увеличен до 6×3×2, смоделированы четыре конфигурации для каждого состава. Расчёты энергии смешения Гиббса для среднего значения четырёх конфигураций показали достаточное соответствие экспериментальным данным. Адекватное определение энергии смешения Гиббса для данной системы, требует значительного увеличения размера сверхъячейки (до ≈150 катионов в модели).

2. Из анализа структурных и физических данных: параметры и объем элементарной ячейки, плотность, колебательная энтропия и теплоёмкость при постоянном объёме возрастают с увеличением концентрации гадолиния, модуль объёмной упругости и энтальпия – убывают. Все эти зависимости близки к линейным. Это полностью повторяет зависимости, полученные при моделировании стехиометрических твёрдых растворов $CaMoO_4$ – $NaGd(MoO_4)_2$.

3. Различия абсолютных расчётных и экспериментальных значений по данным работ [11,18,19,35,36,42]. Параметра *a* изменяются от 0,056% до 0,816%, различия экспериментальных результатов составляют до 0,328%. Параметра *c* изменяются от 0.179% до 0.504%, различия экспериментальных результатов составляют до 0,516%. Объёма элементарной ячейки изменяются от 0.291% до 2.047%, различия экспериментальных результатов составляют до 1,167%. Разные знаки функций изменения параметра *a* рассчитанных и экспериментальных [35] данных могут быть связаны с выбранным изотропном приближением при моделировании.

Различия абсолютных расчётных и экспериментальных значений плотности по данным работы [35] изменяются от 0.584% до 1.198%. Различия экспериментальных результатов составляют до 0.339%. Увеличение плотности одновременно с объёмом связано с разной скоростью увеличения молярной массы и молярного объёма.

Важно подчеркнуть, что экспериментальные данные сильно отличаются между собой. И на фоне этих различий соответствие расчётных и экспериментальных результатов кажется вполне удовлетворительным.

4. Построенные зависимости энергии смешения Гиббса от состава твёрдого раствора и температуры, свидетельствуют об ограниченной растворимости $NaGd(MoO_4)_2$ и $Gd_2(MoO_4)_3$ друг в друге. При T = 300 K, $0.5 \leq x \leq 0.52$ – полная растворимость GMO в NGM, $0.646 \leq x \leq 0.667$ – полная растворимость NGM в GMO.

5. Конгруэнтно плавящийся состав (согласно экспериментальным данным [35] $0.515 \leq x \leq 0.520$) соответствует концентрации, при которой наблюдается один из минимумов энергии смешения Гиббса. Это подтверждает, что конгруэнтно плавящийся состав является более устойчивым по сравнению со стехиометрическим составом $Na_{1/2}Gd_{1/2}MoO_4$. Полученные результаты дают термодинамическое обоснование экспериментально наблюдаемым отличиям составов кристаллов от составов расплавов, и их стремление в область конгруэнтного плавления.

6. Построена диаграмма субсолидусных равновесий твёрдого раствора – сольвус системы $Na_{1/2}Gd_{1/2}MoO_4$ – $Gd_{2/3}MoO_4$. На построенной диаграмме состав большинства экспериментально полученных монокристаллов катион-дефицитных натрий-гадолиниевых молибдатов попадает в область гомогенности. Установлена область спинодального распада, где распад неупорядоченного твёрдого раствора может проходить с образованием гомогенной фазы с упорядоченной структурой. Различие результатов, имеющихся в литературе [11,19, 45] о структуре катион-дефицитных натрий-гадолиниевых молибдатов с высоким содержанием гадолиния ($Na_{2/7}Gd_{4/7}MoO_4$), может быть связано с влиянием кинетических факторов, определяющих распад нестабильных твёрдых растворов.

Приложения.

Приложение 1. Код программы для оформления входных файлов.

```
import os
import glob
inpdir = 'D://диплом//binar 5_5_3//all'
resdir = 'D://диплом//binar 5_5_3//all res'
inpfor = '*.gin'
os.chdir(inpdir)
for file in glob.glob('*.gin'):
    n = 0
    nO = -1
    inpFile = open(file, 'r')
    print(file)
    resdir2 = 'D://диплом//binar 5_5_3//all res' + '//' + file
    resFile = open(resdir2, 'w')
    lines = inpFile.readlines()
    for line1 in lines[0:4]:
        resFile.write(line1)
        n += 1
        nO += 1
    for line2 in lines[4:]:
        if line2[1:3] == 'Na':
            resFile.write(line2[0:3] + ' ' + 'core' + line2[3:])
            nO += 1
        if line2[1:3] == 'Gd':
            resFile.write(line2[0:3] + ' ' + 'core' + line2[3:])
            nO += 1
        if line2[1:3] == 'Ca':
            resFile.write(line2[0:3] + ' ' + 'core' + line2[3:50] + ' 1.7 0.00000001' + line2[50])
            nO += 1
        if line2[1:3] == 'Mo':
            resFile.write(line2[0:3] + ' ' + 'core' + line2[3:])
            nO += 1
        if line2[1] == 'O':
            resFile.write(line2[0:2] + ' ' + 'core' + line2[2:])
        if line2[0:5] == 'space':
            break
        n += 1
    for line3 in lines[nO:n]:
        if line3[1] == 'O':
            resFile.write(line3[0:2] + ' ' + 'shel' + line3[2:])
    for line4 in lines[n:]:
        print('sgjs')
        resFile.write(line4)
    resFile.write('output cif ' + file[:len(file)-3] + 'cif')
    inpFile.close()
    resFile.close()
print('Конец')
```

Приложение 2. Код программы для внесения результатов моделирования в excel-файл.

```
import openpyxl
inpFile = open('D://диплом//Антонов//T = 900//0_72_72_1_0.00.out', 'r')
excelFile = openpyxl.load_workbook(filename='F://диплом//Антонов//900.xlsx')
sheet = excelFile['Лист1']
lines = inpFile.readlines()
ns = 0
ns2 = 0
E = 0
a = 0
b = 0
c = 0
V = 0
p = 0
K = 0
S = 0
C = 0
for line1 in lines:
    if line1[0:33] == '  **** Optimisation achieved ****':
        for line2 in lines[ns:]:
            if line2[0:22] == '  Total lattice energy' and line2[52:72] == 'kJ/(mole unit cells)':
                line3 = line2.split()
                E = line3[4]
                sheet['F17'] = float(E)
            if line2[0:8] == '       a' and line2[29:37] == 'Angstrom':
                line3 = line2.split()
                a = line3[1]
                sheet['F7'] = float(a)
            if line2[0:8] == '       b' and line2[29:37] == 'Angstrom':
                line3 = line2.split()
                b = line3[1]
                sheet['F9'] = float(b)
            if line2[0:8] == '       c' and line2[29:37] == 'Angstrom':
                line3 = line2.split()
                c = line3[1]
                sheet['F11'] = float(c)
            if line2[0:25] == '  Primitive cell volume =':
                line3 = line2.split()
                V = line3[4]
                sheet['F13'] = float(V)
            if line2[0:17] == '  Density of cell':
                line3 = line2.split()
                p = line3[4]
                sheet['F15'] = float(p)
            if line2[0:15] == '  Bulk  Modulus':
                line3 = line2.split()
                K = line3[6]
                sheet['F16'] = float(K)
            if line2[0:9] == '  Entropy':
                line3 = lines[ns + ns2 + 1].split()
```

```
            S = line3[1]
            sheet['F19'] = float(S)
        if line2[0:15] == '  Heat capacity':
            line3 = lines[ns + ns2 + 1].split()
            C = line3[1]
            sheet['F21'] = float(C)
        ns2 += 1
    ns += 1
inpFile.close()
excelFile.save('F://диплом//T__300//res.xlsx')
excelFile.close()
```

Приложение 3.

Таблица 5

Сводная таблица распределения средних длин связей и дисперсий в зависимости от изменения состава твёрдого раствора $Ca_{1-x}Na_{x/2}Gd_{x/2}MoO_4$.

Количество атомов в ячейке					T = 300K		
Ca	112	98	80	56	32	14	0
Na	0	7	16	28	40	49	56
Gd	0	7	16	28	40	49	56
x	0.000	0.125	0.286	0.500	0.714	0.875	1.000
Средние длины связей (*R*)							
Ca	2.48	2.479	2.483	2.485	2.491	2.499	-
Na	-	2.546	2.564	2.564	2.569	2.577	2.588
Gd	-	2.417	2.417	2.422	2.422	2.429	2.431
Дисперсия (разность) длин связей (ΔR)							
Ca	0.08	0.44	0.46	0.58	0.56	0.72	-
Na	-	0.42	0.46	0.56	0.66	0.76	0.9
Gd	-	0.38	0.34	0.46	0.52	0.62	0.68

Приложение 4.

Рис. 12. Гистограммы распределения длин связей Ca–O (a), Na–O (b) и Gd–O (c) в сверхъячейке 7×2×2 в твёрдом растворе $Ca_{0.875}Na_{0.0625}Gd_{0.625}MoO_4$.

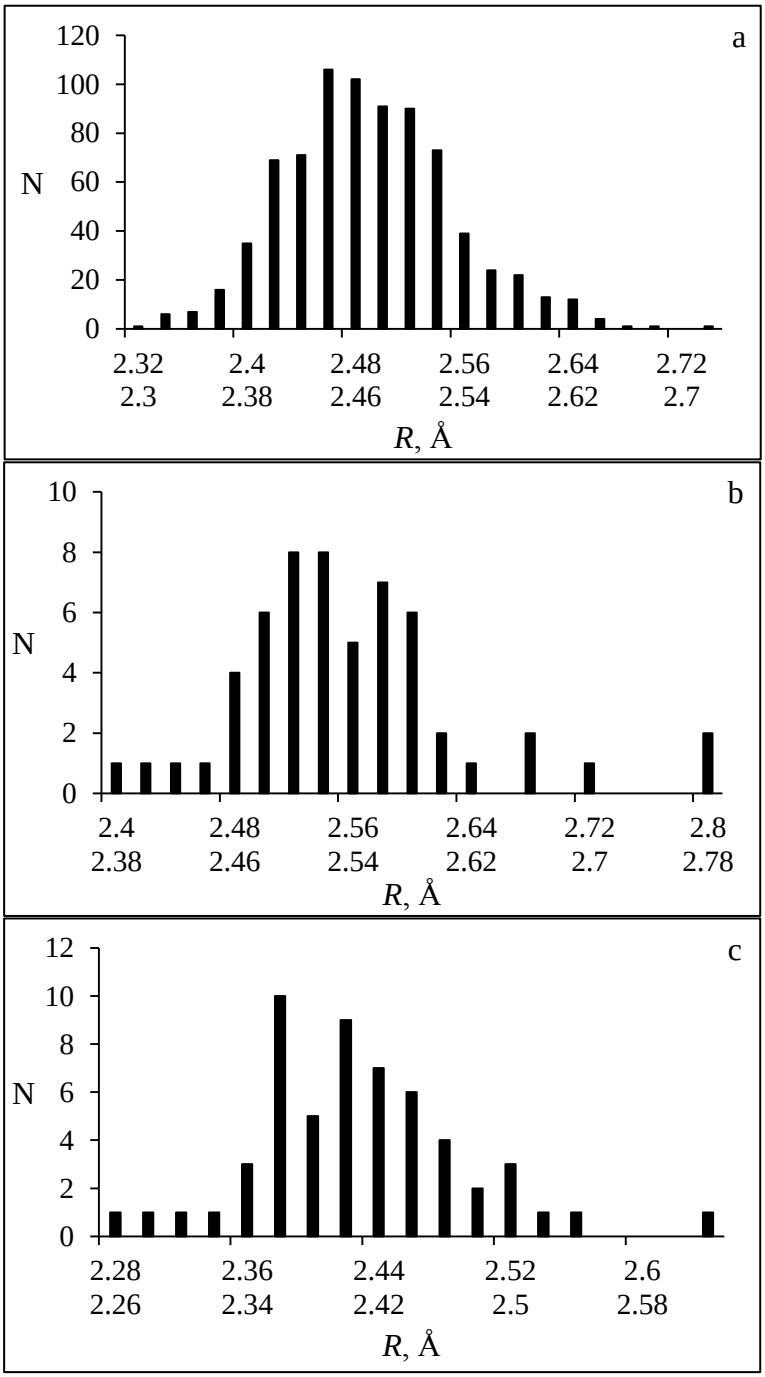


Рис. 13. Гистограммы распределения длин связей Ca–O (a), Na–O (b) и Gd–O (c) в сверхъячейке 7×2×2 в твёрдом растворе $Ca_{0.714}Na_{0.143}Gd_{0.143}MoO_4$.

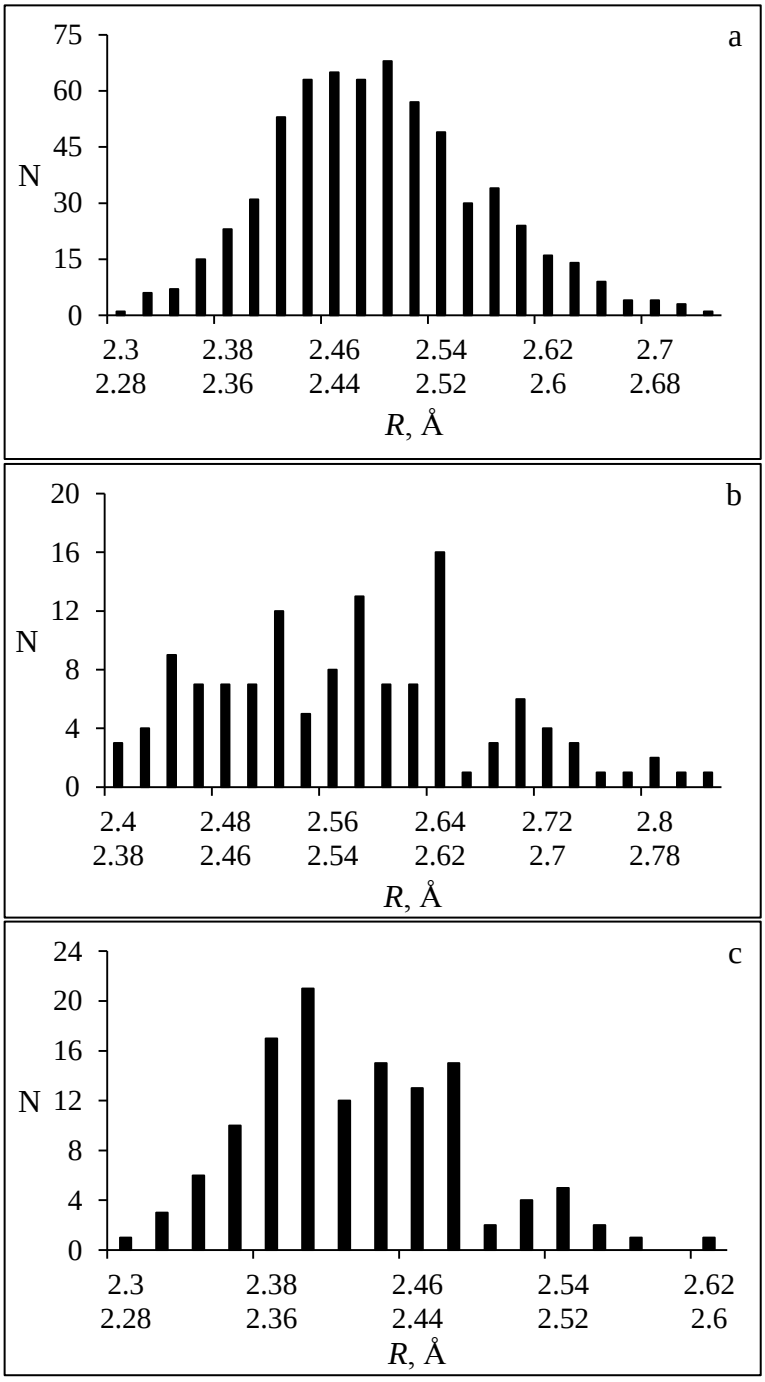


Рис. 14. Гистограммы распределения длин связей Ca–O (a), Na–O (b) и Gd–O (c) в сверхъячейке 7×2×2 в твёрдом растворе $Ca_{0.286}Na_{0.357}Gd_{0.357}MoO_4$.

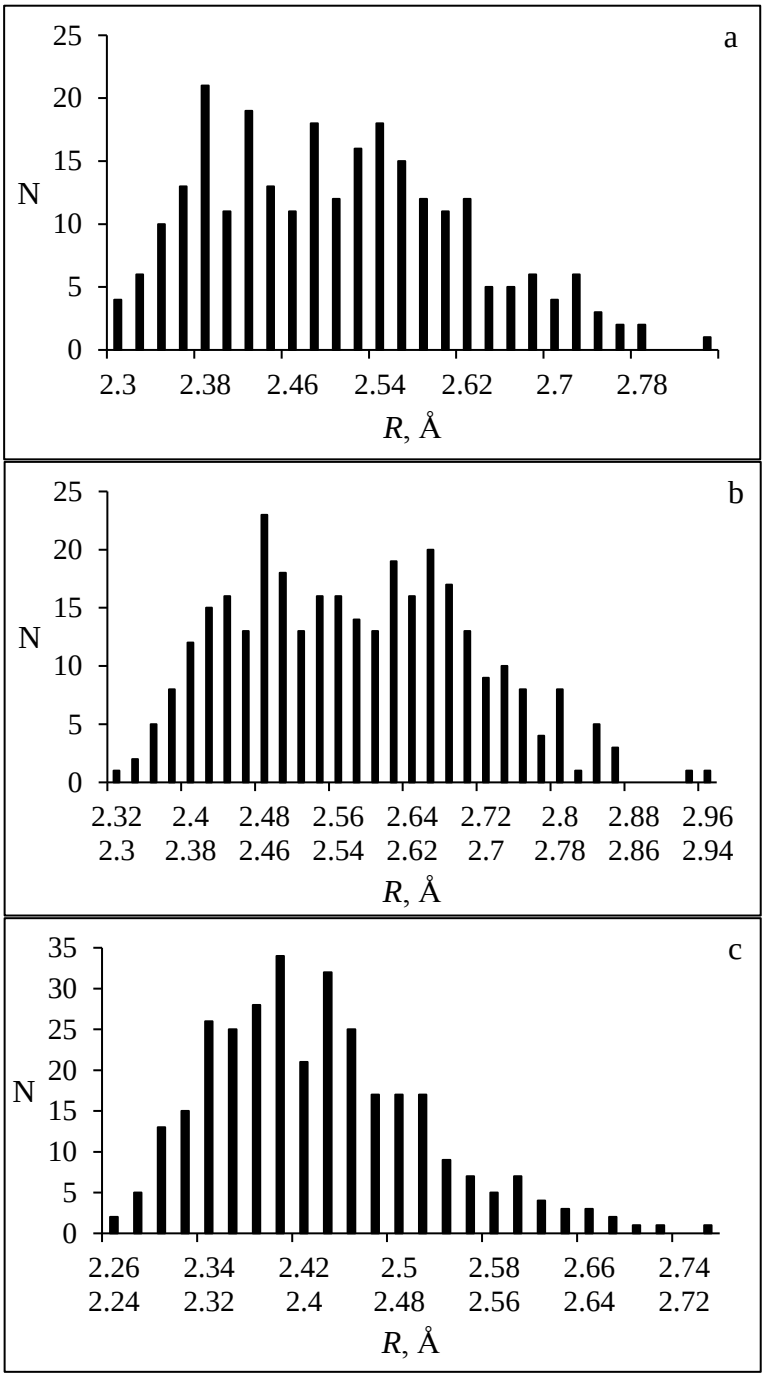


Рис. 15. Гистограммы распределения длин связей Ca–O (a), Na–O (b) и Gd–O (c) в сверхъячейке 7×2×2 в твёрдом растворе $Ca_{0.125}Na_{0.4375}Gd_{0.4375}MoO_4$.

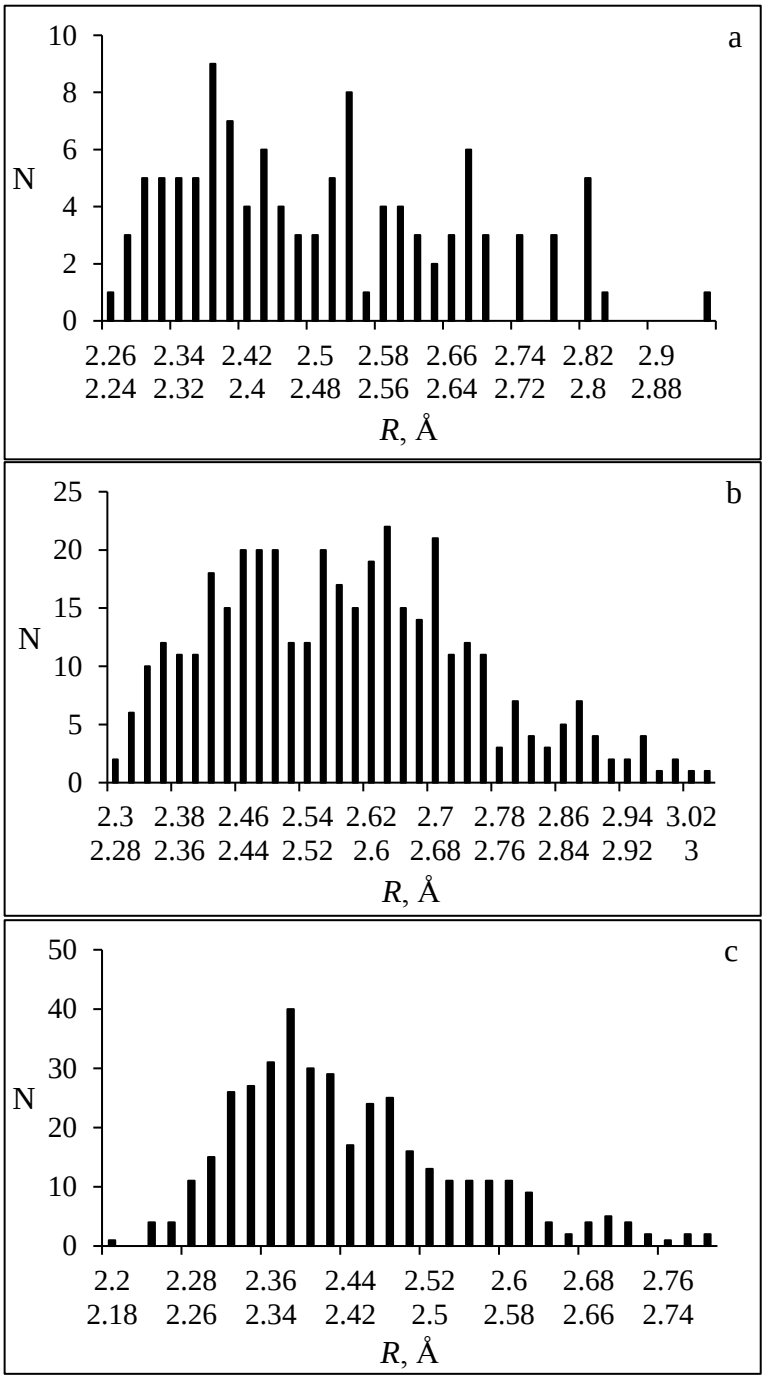
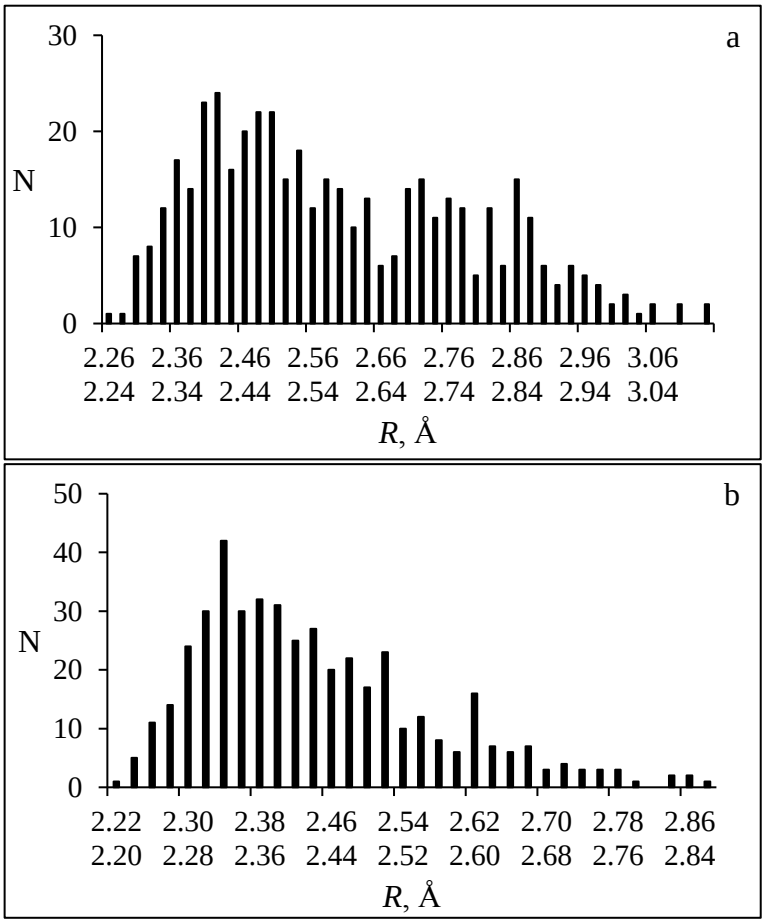


Рис. 16. Гистограммы распределения длин связей Na–O (a) и Gd–O (b) в сверхъячейке 7×2×2 в твёрдом растворе $Na_{0.5}Gd_{0.5}MoO_4$.



Приложение 5.

Таблица 6

Составы моделей для сверхъячейки 6×3×2 с соответствующим хи-квадрат.

□	0	2	4	6	8	10	12	14	16
Na	72	69	66	63	60	57	54	51	48
Gd	72	73	74	75	76	77	78	79	80
Доля Gd	0.500	0.507	0.514	0.521	0.528	0.535	0.542	0.549	0.556
хи-квадрат	0.00	1.13	0.96	0.70	1.52	1.45	1.67	1.22	1.35
□	18	20	22	24	26	28	30	32	34
Na	45	42	39	36	33	30	27	24	21
Gd	81	82	83	84	85	86	87	88	89
Доля Gd	0.563	0.569	0.576	0.583	0.590	0.597	0.604	0.611	0.618
хи-квадрат	1.25	1.11	1.12	1.22	1.21	0.44	1.13	1.30	0.93
□	36	38	40	42	44	46	48		
Na	18	15	12	9	6	3	0		
Gd	90	91	92	93	94	95	96		
Доля Gd	0.625	0.632	0.639	0.646	0.653	0.660	0.667		
хи-квадрат	1.00	0.87	0.98	1.03	1.53	0.98	1.47		

Приложение 6.

Таблица 7

Составы моделей для сверхъячейки 5×5×3 с соответствующим хи-квадрат.

□	0	4	8	12	16	20	24	28	32
Na	150	144	138	132	126	120	114	108	102
Gd	150	152	154	156	158	160	162	164	166
Доля Gd	0.500	0.507	0.513	0.520	0.527	0.533	0.540	0.547	0.553
хи-квадрат	0.82	1.10	1.26	1.54	1.60	1.71	1.43	1.64	1.76
□	36	40	44	48	52	56	60	64	68
Na	96	90	84	78	72	66	60	54	48
Gd	168	170	172	174	176	178	180	182	184
Доля Gd	0.560	0.567	0.573	0.580	0.587	0.593	0.600	0.607	0.613
хи-квадрат	1.66	1.73	1.70	1.44	1.66	1.58	1.56	1.56	1.71
□	72	76	80	84	88	92	96	100	
Na	42	36	30	24	18	12	6	0	
Gd	186	188	190	192	194	196	198	200	
Доля Gd	0.620	0.627	0.633	0.640	0.647	0.653	0.660	0.667	
хи-квадрат	1.63	1.47	1.55	1.70	1.68	1.41	1.51	1.28	

Список литературы.

1. *Дудникова В. Б., Жариков Е. В.* Моделирование методом межатомных потенциалов простых и сложных молибдатов гадолиния // Кристаллография. — 2018. — Т. 63, № 2. — С. 184–189.
2. *Дудникова В. Б., Жариков Е. В.* Атомистическое моделирование натрий-гадолиниевого молибдата стехиометрического ($Na_{1/2}Gd_{1/2}MoO_4$) и катион-дефицитного ($Na_{2/7}Gd_{4/7}MoO_4$) составов //Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59. – №. 5. – С. 847-858.
3. *Дудникова В. Б., Жариков Е. В.* Атомистическое моделирование сегнетоэлектрика-сегнетоэластика молибдата гадолиния //Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59. – №. 5. – С. 841-846.
4. *Дудникова В.Б., Жариков Е.В., Антонов Д.И., Еремин Н.Н.* Атомистическое моделирование шеелитоподобных молибдатов и их твёрдых растворов //Проблемы кристаллологии, – 2018. Выпуск 7, КДУ Москва, с. 30-56.
5. *Трунов В. К., Ефемов В. А., Великодный Ю. А.* Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. – Наука. Ленингр. отд-ние, 1986.
6. *Zhao W. et al.* Growth and spectroscopic properties of Nd^{3+}-doped $Na_2Gd_4(MoO_4)_7$ crystal //Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – Т. 509. – №. 6. – С. 2815-2818.
7. *Zhu H. et al.* Polarized spectral characterization and laser demonstration of Nd^{3+}: $Li_2Gd_4(MoO_4)_7$ crystal //Journal of Applied Physics. – 2007. – Т. 102. – №. 6. – С. 063104.
8. *Провоторов М. В., Балашов В. А.* Система двойных молибдатов и вольфраматов редкоземельных и щелочных элементов //Успехи химии. – 1973. – Т. 42. – №. 10. – С. 1788-1809.
9. *K. Pandey R.* $Li_2Gd_4(MoO_4)_7$: A new paramagnetic, ferroelectric crystal //Journal of the Physical Society of Japan. – 1974. – Т. 36. – №. 1. – С. 177-178.
10. *H. Brixner L.* $Li_{0.286}Gd_{0.571}\varphi_{0.143}MoO_4$: A Scheelite Type Solid Solution //Journal of the Physical Society of Japan. – 1975. – Т. 38. – №. 4. – С. 1218-1218.
11. *Morozov V. et al.* $Na_{2/7}Gd_{4/7}MoO_4$: a modulated scheelite-type structure and conductivity properties //Inorganic chemistry. – 2012. – Т. 51. – №. 9. – С. 5313-5324.
12. *Zharikov E. V., Zaldo C., Diaz F.* Double tungstate and molybdate crystals for laser and nonlinear optical applications //MRS bulletin. – 2009. – Т. 34. – №. 4. – С. 271-276.
13. *Schmidt A. et al.* Continuous-wave tunable and femtosecond mode-locked laser operation of Yb: $NaY(MoO_4)_2$ //JOSA B. – 2008. – Т. 25. – №. 8. – С. 1341-1349.

14. *Mo F. et al.* Potential red-emitting $NaGd(MO_4)_2$: R (M= W, Mo, R= Eu^{3+}, Sm^{3+}, Bi^{3+}) phosphors for white light emitting diodes applications //Ceramics International. – 2012. – T. 38. – №. 8. – C. 6289-6294.
15. *Li L. et al.* Well-defined NaGd $(MoO_4)_2$: Ln^{3+} (Ln= Eu, Tb, Dy, and Sm) luminescent materials: facile synthesis and luminescence properties //Materials Letters. – 2014. – T. 131. – C. 298-301.
16. *Morozov V. A. et al.* Influence of the Structure on the Properties of $Na_xEu_y(MoO_4)_z$ Red Phosphors //Chemistry of materials. – 2014. – T. 26. – №. 10. – C. 3238-3248.
17. *Arakcheeva A. et al.* The luminescence of $Na_xEu^{3+}{}_{(2-x)/3}$ MoO_4 scheelites depends on the number of Eu-clusters occurring in their incommensurately modulated structure //Chemical Science. – 2012. – T. 3. – №. 2. – C. 384-390.
18. *Zhao C. et al.* Synthesis and photoluminescence properties of the high-brightness Eu^{3+}-doped $M_2Gd_4(MoO_4)_7$ (M= Li, Na) red phosphors //Journal of Solid State Chemistry. – 2011. – T. 184. – №. 12. – C. 3190-3194.
19. *Kuz'Micheva G. M. et al.* Influence of initial charge composition and growth/annealing atmospheres on the structural parameters of Czochralski-grown $(Na_xGd_{1-x})MoO_4$ crystals //CrystEngComm. – 2016. – T. 18. – №. 16. – C. 2921-2928.
20. *Schmidt M. et al.* Characterization of powellite-based solid solutions by site-selective time resolved laser fluorescence spectroscopy // Dalton transactions. – 2013. – T. 42. – №. 23. – C. 8387-8393.
21. *Nassau K., Levinstein H. J., Loiacono G. M.* A comprehensive study of trivalent tungstates and molybdates of the type $L_2(MO_4)_3$ //Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1965. – T. 26. – №. 12. – C. 1805-1816.
22. *Brixner L. H. et al.* Precision parameters of some $Ln_2(MoO_4)_3$-type rare earth molybdates //Materials Research Bulletin. – 1971. – T. 6. – №. 7. – C. 545-554.
23. *Martinez-Garcia J. et al.* Validating the model of a (3+ 1)-dimensional incommensurately modulated structure as generator of a family of compounds for the $Eu_2(MoO_4)_3$ scheelite structure //Philosophical Magazine Letters. – 2009. – T. 89. – №. 4. – C. 257-266.
24. *Hartenbach I.* Die Kristallstruktur von Samarium-Sesquimolybdat $Sm_2[MoO_4]_3$ //Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2008. – T. 634. – №. 11. – C. 2044-2044.
25. *Jeitschko W.* A comprehensive X-ray study of the ferroelectric–ferroelastic and paraelectric–paraelastic phases of $Gd_2(MoO_4)_3$ //Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. – 1972. – T. 28. – №. 1. – C. 60-76.

26. *Keve E. T., Abrahams S. C., Bernstein J. L.* Ferroelectric Ferroelastic Paramagnetic Beta-$Gd_2(MoO_4)_3$ Crystal Structure of the Transition-Metal Molybdates and Tungstates. VI //The Journal of Chemical Physics. – 1971. – Т. 54. – №. 7. – С. 3185-3194.
27. *Guy L., Denis M.* Polarized Raman spectra of $Gd_2(MoO_4)_3$ in its orthorhombic structure //Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering. – 2006. – Т. 37. – №. 1-3. – С. 189-201.
28. *Guo W. et al.* Spectroscopic analysis and laser performance of Tm^{3+}: $NaGd(MoO_4)_2$ crystal //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2008. – Т. 41. – №. 11. – С. 115409.
29. *Huang X., Wang G.* Growth, thermal and spectroscopic characteristics of Nd^{3+}: $LiGd(MoO_4)_2$ crystal //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2008. – Т. 41. – №. 22. – С. 225401.
30. *Kuz'Micheva G. M. et al.* Growth and structural X-ray investigations of scheelite-like single crystals Er, Ce: $NaLa(MoO_4)_2$ and Yb: $NaGd(WO_4)_2$ //Journal of Crystal Growth. – 2005. – Т. 275. – №. 1-2. – С. e1835-e1842.
31. *Lu X. et al.* Thermal, optical and spectroscopic assessment of Yb^{3+}: $NaY(MoO_4)_2$ single crystal as a potential diode pumped laser near 1.04 μm //Solid State Communications. – 2008. – Т. 146. – №. 7-8. – С. 287-292.
32. *Cascales C. et al.* The optical spectroscopy of lanthanides R^{3+} in $AB_i(XO_4)_2$ (A= Li, Na; X= Mo, W) and $LiYb(MoO_4)_2$ multifunctional single crystals: Relationship with the structural local disorder //Optical Materials. – 2005. – Т. 27. – №. 11. – С. 1672-1680.
33. *Рыбакова Т. П., Трунов В. К.* Системы молибдат натрия-молибдат РЗЭ //ЖНХ. – 1974. – Т. 19. – №. 6. – С. 1631.
34. *Трунов В.К.* Двойные вольфраматы и молибдаты Li и Na и р.з.э. со структурой шеелита / В.К. Трунов, А.А. Евдокимов, Т.П. Рыбакова, Т.А. Березина // Журн. неорган. химии – 1979. – Т. 24 – № 1 –168-175с.
35. *E.V. Zharikov , K.A. Subbotin, A.I. Titov, D.A. Lis , V.V. Voronov, V.G. Senin, V.B. Dudnikova* Growth and the Actual Compositions of Cation-Deficient Sodium-Gadolinium Molybdate Single Crystals J. Crystal Growth 2019 (in print).
36. *Schieber M., Holmes L.* Crystal Growth and Magnetic Susceptibilities of Some Rare-Earth Sodium Molybdenum Scheelites //Journal of Applied Physics. – 1964. – Т. 35. – №. 3. – С. 1004-1005.
37. *Урусов В. С., Еремин Н. Н.* Атомистическое компьютерное моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твердых растворов. – 2012.

38. *Gale J. D.* General Utility Lattice Program, version 4.0. – 2006.
39. *Dick Jr B. G., Overhauser A. W.* Theory of the dielectric constants of alkali halide crystals //Physical Review. – 1958. – Т. 112. – №. 1. – С. 90.
40. *Vinograd V. L. et al.* Subsolidus phase relations in $Ca_2Mo_2O_8$–$NaEuMo_2O_8$-powellite solid solution predicted from static lattice energy calculations and Monte Carlo simulations //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2008. – Т. 10. – №. 24. – С. 3509-3518.
41. The international database PCPDFWIN. V. 2.02, 1999, JCPDS.
42. *Shannon R. D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides //Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography. – 1976. – Т. 32. – №. 5. – С. 751-767.
43. *Свелин Р. А., Рябцев Н. Г., Маширев В. П.* Термодинамика твердого состояния: Пер. с англ. – Металлургия, 1968.
44. *Swalin R.* Thermodynamics of Solids (1961) J //Wiley&Sons, NY-London.
45. *Kuz'micheva G. M. et al.* Structural perfection of $(Na_{0.5}Gd_{0.5})MoO_4$: Yb laser crystals //Acta Materialia. – 2015. – Т. 87. – С. 25-33.
46. *Keve E. T. et al.* Ferroelectric ferroelastic paramagnetic terbium molybdate β-$Tb_2(MoO_4)_3$ //Solid State Communications. – 1970. – Т. 8. – №. 19. – С. 1517-1520.
47. *Nassau K., Shiever J. W., Keve E. T.* Structural and phase relationships among trivalent tungstates and molybdates //Journal of Solid State Chemistry. – 1971. – Т. 3. – №. 3. – С. 411-419.